
Untersuchungen zum mikrowellen- unterstützten Aushärten von vernetzenden Harzsystemen auf Polyurethan- und Kohlenwasser- stoffbasis



Vom Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Pia Lechner
aus Fulda

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Matthias Rehahn
Tag der Einreichung:	30. April 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	04. Juli 2012

Darmstadt 2012

D 17

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe, Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt, Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde der TU Darmstadt.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner, der mir die Arbeit ermöglichte und durch die wissenschaftliche Betreuung und Motivation wesentlich zum Gelingen beigetragen hat.

Herr Prof. Dr. rer. nat. Matthias Rehahn, dem Leiter des Instituts für Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt und des Deutschen Kunststoff-Instituts, danke ich für die Übernahme der Mitberichterstattung und das Interesse an meiner Arbeit.

Ein weiterer Dank gilt Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Berger, der ehemaligen Leiterin des Instituts, für die Förderung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit. Bei Herrn Alexander Bockenheimer, Leiter des Kompetenzbereichs Kunststoffe, bedanke ich mich für die Freiheiten und Freiräume während meiner Tätigkeit, die mir die Möglichkeit gegeben haben diese Arbeit anzufertigen.

Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski danke ich für neue Impulse und den fachlichen Austausch. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr. Alexander Beer und Herrn Dr. Manfred Suppa für die Bereitstellung von Materialien sowie den fachlichen Austausch und die Unterstützung bei chemischen Fragen.

Bei den studentischen Hilfskräften Tillmann S., Alena K., Paul F., Ina P., Stefanie K. und Svenja S. bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Vielzahl an Versuchen und Auswertungen.

Weiterhin gilt mein Dank all denjenigen Kolleginnen und Kollegen, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt und motiviert haben

Ein besonderer Dank gilt meinem Kollegen Sebastian Wiebel für die fachliche Zusammenarbeit, die Unterstützung insbesondere bei Versuchen und den Zusammenhalt. Das freundschaftliche Arbeitsklima im Büro behalte ich in guter Erinnerung.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei meiner Familie, die meinen Weg stets unterstützten und mir den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Ein ganz lieber Dank möchte ich meinem Lebenspartner Roland Engelhardt für die mir entgegengebrachte Geduld und Unterstützung aussprechen. Die gegenseitige Motivation und der Beistand haben wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen.



Inhaltsverzeichnis

1	Motivation – Ziele und wissenschaftlicher Fokus	1
1.1	Einfluss der chemischen Struktur	1
1.2	Vernetzungsprozess und Optimierung	2
2	Stand der Technik	5
2.1	Charakteristiken der Mikrowellentechnik	5
2.2	Grundlagen der Mikrowellentechnik	7
2.2.1	Mikrowellenerwärmung von Materialien	9
2.3	Absorptionsmechanismen	11
2.4	Vergussmassen auf Basis von Polyurethan	13
2.4.1	Herkömmliche Aushärteverfahren zur Verarbeitung vernetzender Polyurethanvergussmassen	14
2.4.2	Chemische Grundlagen der Vernetzungsreaktion	15
2.4.3	Isocyanate – Grundbausteine der Härterkomponente	16
2.4.4	Polyole – Grundbausteine der Harzkomponente	17
2.5	Einfluss der chemischen Struktur auf das Absorptionsverhalten	20
2.5.1	Kovalente Bindungen	21
2.5.2	Einfluss der Elektronegativitäten auf die Polarität kovalenter Bindungen	21
3	Zielstellung und Versuchsablauf	23
3.1	Verwendete Mikrowellenanlage und Materialien	25
3.1.1	Technischer Aufbau der Mikrowellenanlage	25
3.1.2	Verwendete Vergussmassen	27
3.2	Analytische Methoden und ihre Untersuchungsziele	31
3.2.1	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	31
3.2.2	Infrarotspektroskopie (IR)-Spektroskopie	32
3.2.3	Resonatormethode	32
3.3	Temperaturentwicklung im Materialvolumen durch Mikrowellenabsorption	33
3.3.1	Temperaturentwicklung in den Einzelkomponenten und Grundbausteinen	34
3.3.2	Analyse der Prozessparameter anhand von Temperaturentwicklung in den Harzgemischen	35
3.4	Bestimmung der in der Probe eingekoppelten Leistung	35
3.4.1	Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Analyse	37
3.5	Dynamische Simulation des Vernetzungsprozesses	37
3.5.1	Das Arrhenius-Gesetz	37
3.5.2	Isotherme thermokinetische Analyse mittels Simulation	38
3.6	Simulation mittels Lambert-Beer'schen-Gesetzes	40
3.6.1	Grundlagen des Lambert-Beer'schen-Gesetzes	40
3.6.2	Statische Analyse des Vernetzungsprozesses mittels IR-spektroskopie	41
3.6.3	Korrelation mit der Shore 00 Härte	41

4	Analyse der Materialien und des Vernetzungsprozesses	43
4.1	Thermogravimetrische Untersuchungen der Gießharze	43
4.2	Darstellung des Vernetzungsprozesses mittels Infrarotspektroskopie (IR)	47
4.3	Chemische Strukturen der Vergussmassen und deren Polarität	51
4.4	Dielektrische Eigenschaften der Einzelkomponenten und Grundbausteine	52
4.4.1	Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur	52
4.4.2	Temperaturabhängigkeit Grundpolymere bei 2,45 GHz	53
4.4.3	Temperaturabhängigkeit Harz- und Härterkomponenten	55
4.5	Veränderungen der dielektrische Eigenschaften mit wachsendem Vernetzungsgrad	57
4.5.1	Abhängigkeit der theoretischen Eindringtiefe vom Vernetzungsgrad	59
4.5.2	Übertragung der Ergebnisse auf die ISM Frequenz 5,8 GHz	61
4.6	Fazit der analytischen Untersuchungen	62
5	Absorptionsverhalten von Grundbausteinen, Einzelkomponenten und Gemischen – Praxisversuche	63
5.1	Temperaturentwicklung der Grundpolymere	63
5.2	Temperaturentwicklung der Einzelkomponenten	64
5.3	Vergleich der Einzelkomponenten	66
5.4	Korrelation des Absorptionsvermögens mit der chemischen Struktur	67
5.4.1	Absorptionsverhalten Grundbausteine	68
5.4.2	Absorptionsverhalten Einzelkomponenten	68
5.5	Einfluss der Prozessparameter auf das Ankopplungsverhalten der Harzsysteme . .	69
5.5.1	Einfluss der eingekoppelten Leistung	69
5.5.2	Vergleich der ISM-Frequenzen 2,45 GHz und 5,8 GHz	71
5.5.3	Einfluss des Einkopplungsintervalls	72
5.5.4	Fazit aus den Absorptionsmessungen – Prozessparameter	74
5.6	Berechnung der in die Materialprobe eingekoppelten Leistungsanteile	75
6	Isotherme und dynamische Simulation des Vernetzungsprozesses	77
6.1	Darstellung der reaktionskinetischen Zusammenhänge auf Basis isothermer DSC-Untersuchungen	77
6.1.1	Übertragung der isothermen Simulation auf den Mikrowellenprozess	79
6.2	Dynamische Simulation des Vernetzungsprozesses aus Praxisversuchen	80
6.2.1	Ergebnisse der dynamischen Simulation	81
6.2.2	Zusammenfassung der Ergebnisse	82
7	Quantitative Analyse des Vernetzungsprozesses	85
7.1	Relevante Banden zur Analyse	85
7.1.1	Analyse der Isocyanatbande als Messgröße des Vernetzungsgrades	87
7.1.2	Qualitative Analyse ausgewählter anwachsender IR-Banden	88
7.1.3	Simulation des Kohlenwasserstoffharzes	90
7.2	Abgleich der Simulation mit der Shore-Härte	91
7.3	Zusammenfassung der statischen Simulation	92
8	Auswirkung zu hoher Mikrowellenleistung auf die Harzsysteme	95
8.1	Optische Veränderungen aufgrund zu hoher Leistungseinkopplung	95
8.2	Untersuchungen von Strukturveränderungen mittels IR-Spektroskopie	98

9 Zusammenfassung und Ausblick	101
9.1 Erkenntnisse aus analytischen Untersuchungen und Praxisversuchen	101
9.2 Zukünftiger Forschungsbedarf	102
Literaturverzeichnis	103
A Anhang	109



Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergussmassen als Isolierstoff – Anwendungen	1
2.1	Vergleich zwischen Konvektion- und Mikrowellenhärtung	6
2.2	Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle	8
2.3	Elektromagnetisches Spektrum	8
2.4	Vergleich der Temperaturprofile in der Mikrowelle und im Ofen	9
2.5	Elektronenpolarisation	12
2.6	Orientierungspolarisation	12
2.7	Abhängigkeit der Polarisation von der Frequenz	13
2.8	Verguss von Leiterplatten und Bauteilen	14
2.9	Einteilung Polymerisationsreaktionen	15
2.10	Polyurethan Reaktion	15
2.11	Technisch wichtige Di- und Polyisocyanate der PUR Chemie	16
2.12	Chemische Strukturformel eines Polyether-Polyols	18
2.13	Chemische Strukturformel eines Polyester-Polyols	19
2.14	Chemische Strukturformel Rizinusöl	19
2.15	Chemische Strukturformel eines aliphatischen Polycarbonat-Diols	19
2.16	Chemische Strukturformel eines Polycaprolacton-Triols	20
2.17	Chemische Strukturformel Polybutadien	20
3.1	Aufbau der Arbeit	24
3.2	Schematische Darstellung der Mikrowellenanlage	26
3.3	Mikrowellenanlage mit Antenneneinkopplung	26
3.4	Materialproben: Guronic, Rapid P1T, Wepuran, Rapid FY15	27
3.5	Rapid FY15 und Wepuran Komponenten und Vernetzung	28
3.6	Rapid P1T Komponenten und Vernetzung	30
3.7	Guronic Komponenten und Vernetzung	31
3.8	Feldverteilung bei 2,45 GHz und 5,8 GHz sowie Position der Proben	34
3.9	Messablauf und Positionierung der Proben in der Mikrowellenkammer	35
3.10	Vernetzungsreaktion und Temperaturprofil am Beispiel Wepuran	36
4.1	TGA Untersuchungen Wepuran bis 450 °C	44
4.2	TGA Untersuchungen Rapid FY15 bis 450 °C	45
4.3	TGA Untersuchungen Rapid P1T bis 450 °C	46
4.4	TGA Untersuchungen Guronic bis 450 °C	46
4.5	IR-Spektroskopie Vernetzungsprozess Rapid P1T	48
4.6	IR-Spektroskopie Vernetzungsprozess Rapid FY15	49
4.7	IR-Spektroskopie Vernetzungsprozess Wepuran	50
4.8	IR-Spektroskopie Vernetzungsprozess Guronic	51
4.9	Temperaturabhängigkeit des realen Anteils der Permittivität der Grundpolymere	54

4.10	Temperaturabhängigkeit der Verlustzahlen von Grundbausteinen	55
4.11	Dielektrische Eigenschaften der Harz- und Härterkomponenten	56
4.12	Wepuran – Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften	58
4.13	Veränderung der theoretischen Eindringtiefen bei 80 °C und Raumtemperatur	60
4.14	Frequenzabhängigkeit der Eindringtiefe bei 25 °C	61
5.1	Grundpolyole Temperaturentwicklung bei 300 W Gesamtleistung	63
5.2	Einzelkomponenten – Temperaturentwicklung bei 2,45 GHz und 5,8 GHz und 300 W	65
5.3	Vergleich der Harzkomponenten bei 300 W	66
5.4	Vergleich der Härterkomponenten 300 W	67
5.5	Temperaturaufnahme Wepuran 2,45 GHz	70
5.6	Temperaturdifferenz während der Temperaturmessung – Wepuran	71
5.7	Temperaturaufnahme bei 2,45 GHz und 5,8 GHz	72
5.8	Temperaturaufnahme Guronic und Rapid P1T bei Intervallen von 30 s und 60 s . .	73
6.1	Reaktionsumsatz über der Zeit, Vergleich mit Simulation	77
6.2	Aktivierungsenergie	78
6.3	Reaktionsrate	79
6.4	Isotherme Vorhersage 100 °C–150 °C	79
6.5	Ergebnisse dynamische Simulation Wepuran 2,45 GHz, 500 W, 30 s	81
6.6	Simulation der Praxisversuche	83
7.1	Wepuran Absorptionsveränderung der Isocyanatbande $2\,272\text{ cm}^{-1}$	87
7.2	Absorptionsveränderung der CO-Schwingung bei $1\,120\text{ cm}^{-1}$	89
7.3	Absorptionsveränderung der NH-Deformationsschwingung bei $1\,539\text{ cm}^{-1}$	89
7.4	Absorptionsveränderung der NH-Deformationsschwingung bei $1\,520\text{ cm}^{-1}$	90
7.5	Guronic Absorptionsveränderung der Bande $1\,863\text{ cm}^{-1}$	90
7.6	Guronic Absorptionsveränderung der Bande $1\,709\text{ cm}^{-1}$	91
7.7	Ergebnisse der Shore-Messung nach Shore 00	92
8.1	Einfluss zu hoher Leistungseinkopplung Wepuran	95
8.2	Einfluss zu hoher Leistungseinkopplung Rapid FY15	96
8.3	Einfluss zu hoher Leistungseinkopplung Rapid P1T	97
8.4	Einfluss zu hoher Leistungseinkopplung Guronic	98
8.5	Vergleich zwischen normalgehärtetem und überhärtetem IR-Spektrum Rapid FY15 .	99
8.6	Vergleich zwischen normalgehärtetem und überhärtetem IR-Spektrum Guronic . .	100
A.1	Einzelkomponenten Rapid P1T und Wepuran 2,45 GHz und 5,8 GHz	110
A.2	Temperaturaufnahme Guronic 2,45 GHz	110
A.3	Temperaturaufnahme Rapid FY15 2,45 GHz	111
A.4	Temperaturaufnahme Rapid P1T 2,45 GHz	111
A.5	Temperaturaufnahme Rapid FY15 bei 2,45 GHz und 5,8 GHz	111
A.6	Temperaturaufnahme Rapid P1T bei 2,45 GHz und 5,8 GHz	112
A.7	Temperaturaufnahme Rapid FY15 und Wepuran bei Einkopplungszeiten von 30 s und 60 s	112
A.8	Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften	113
A.9	Simulation Rapid FY15	114

A.10	Simulation Rapid P1T	115
A.11	Rapid FY15 Absorptionsveränderung der Isocyanatbande 2272 cm^{-1}	115
A.12	Rapid P1T Absorptionsveränderung der Isocyanatbande 2272 cm^{-1}	116
A.13	Vergleich zwischen normalgehärtetem und überhärtetem IR-Spektrum Rapid P1T .	116
A.14	Vergleich zwischen normalgehärtetem und überhärtetem IR-Spektrum Wepuran . .	117



Tabellenverzeichnis

2.1	Elektronegativitätswerte relevanter Elemente	21
3.1	Gewählte Leistungsstufen bei 2,45 GHz und 5,8 GHz	35
3.2	Parameter der isothermen DSC-Messung	39
4.1	Grenztemperaturen für Gemische, ermittelt aus TGA Untersuchung	47
4.2	Dielektrische Werte der Einzelkomponenten und der Grundbausteine bei 25 °C . . .	53
5.1	Wirkungsgrad im Bereich der Materialprobe bei 2,45 GHz	76
5.2	Wirkungsgrad im Bereich der Materialprobe bei 5,8 GHz	76
6.1	Aushärtezeiten unter isothermen Bedingungen	80
6.2	Simulation der benötigten Prozesszeiten /Reaktionsumsätze auf Basis der Praxis- versuche	82
7.1	IR-Banden für Normierung der Absorptionswerte	85
7.2	IR-Banden für Normierung der Absorptionswerte	86
7.3	Auswertung statische Simulation zurückgehende Banden	88
A.1	Spezifische Wärmekapazität der Grundpolymere	109
A.2	Spezifische Wärmekapazität der Einzelkomponenten und Gemische	109



Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

α	Umsatz
χ	Elektronegativität
δ	Verlustwinkel
ϵ''	Verlustzahl
ϵ'	realer Anteil Permittivität
ϵ_0	Permittivitätskonstante
η	Wirkungsgrad
λ_0	Freiraumwellenlänge im Vakuum
μ	Mikro
μ_0	Permeabilitätskonstante
π	Konstante Phi
ρ	Dichte
A	Präexponentialfaktor
c_0	Geschwindigkeit der Elektromagnetischen Welle
c_{psap}	Spezifische Wärmekapazität Saphir
c_p	Spezifische Wärmekapazität
E	Elektrische Feldstärke
E_a	Aktivierungsenergie
f	Frequenz
$f(\alpha)$	Umsatzfunktion
f_{res}	Resonanzfrequenz
I	Intensität
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
m	Masse
m_{sap}	Masse Saphir
P	Leistung
$P_{eingekoppelt}$	Eingekoppelte Leistung
P_{Kammer}	Gesamtleistung in der Mikrowellenkammer
P_O	Orientierungspolarisation
P_{Probe}	Leistung im Probenvolumen
$P_{reflektiert}, P_{ref}$	Reflektierte Leistung
P_{Vo}	Leistungsdichte pro Volumen
P_V	Verschiebungspolarisation
Q	Wärmemenge
T	Temperatur
t	Zeit
$\tan\delta$	Verlustfaktor
U	Innere Energie
V	Volumen
%	Prozent

A	Absorbanz
A ₀	Normierungsabsorbanz
A _{st}	Standardabsorbanz
Abb.	Abbildung
Al(OH) ₃	Aluminiumhydroxid
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Attenuated Total Reflection
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
C=C	Kohlenstoffdoppelbindung
cm	Zentimeter
cm ⁻¹	Einheit Wellenzahl
cm ³	Kubikzentimeter
CO	Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung
d. h.	das heißt
DIN	Deutsche Industrie Norm
DSC	Differential Scanning Calorimetry
e	Naturkonstante
E-Feld	Elektrisches Feld
EN	Elektronegativität
EP	Epoxidharz
G	Giga
g	Gramm
Gl.	Gleichung
H	Wasserstoff
h	Stunde
H ₁₂ MDI	4,4'-Diisocyanatdicyclohexylmethan
H-Feld	Magnetisches Feld
HDI	Hexamethyldiisocyanat
HF	Wärmestrom
HF _{sap}	Wärmestrom Saphir
Hz	Hertz
IPDI	Isophorondiisocyanat
IR	Infrarot
ISM	Industrial Scientific Medical
J	Joule
K	Kelvin
k	Kilo
KA	Komponente A, Harzkomponente
KB	Komponente B, Härterkomponente
l	Liter
li.	links
M	Mega
m	Meter
m	Milli
m ³	Kubikmeter

MA	Metacrylat
MDF	Mitteldichte Fasern
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
MF	Melaminharz
min	Minute
MMA	Methylmethacrylat
MW	Mikrowelle
N	Stickstoff
N=C=O	Isocyanatgruppe
NDI	Naphtylendiisocyanat
NH	Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung
O	Sauerstoff
OH	Hydroxygruppe
p	p-Orbital
Pa	Pascal
PF	Phenolharz
PMDI	Polymeres Diphenylmethandiisocyanat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
Q	Gütefaktor
R	Gaskonstante
re.	rechts
s	Sekunde
s	s-Orbital
s_{theo}	Theoretische Eindringtiefe
T_{Onset}	Onset-Temperatur
Tab.	Tabelle
TDI	Toluylen-Diisocyanat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UF	Harnstoffharz
UP	Ungesättigte Polyester
UV	Ultraviolett
V	Volt
vgl.	vergleiche
W	Watt
z. B.	zum Beispiel
°	Winkelgrad
°C	Grad Celsius

1 Motivation – Ziele und wissenschaftlicher Fokus

Vergussmassen auf Basis von Polyurethan werden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils oft als Isolierstoff für elektrotechnische Anwendungen eingesetzt. In Abb. 1.1 sind einige dieser typischen Anwendungsfelder dargestellt. Sie dienen dabei auch als Schutz vor mechanischen, thermischen oder chemischen Einflüssen [1–3]. In der Klebtechnologie gewinnen sie ebenfalls an Bedeutung und werden zunehmend zu einer Alternative für Epoxidharzsysteme [4]. Ihre geringere Toxizität macht sie ebenso interessant wie die geringere Exothermie während des Vernetzungsprozesses [3, 5]. Aufgrund ihrer Vielfalt sind Polyurethane von weichelastisch bis hart spröde einstellbar und auf die Einsatzanforderungen anpassbar [1–3, 6]. Diese Eigenschaften machen Polyurethane zu einem Werkstoff mit Zukunft [2, 7].

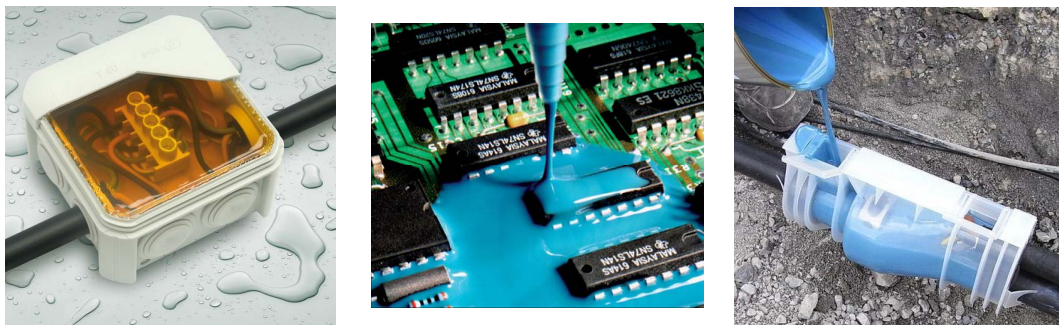


Abbildung 1.1.: Vergussmassen als Isolierstoff – Anwendungen (Quelle:[8, 9])

Grundvoraussetzung für alle Anwendungen ist eine vollständige und fehlerlose Vernetzung. Polyurethanvergussmassen werden unter Raumtemperatur oder mittels Konvektion und Strahlung gehärtet [3]. Dies bedingt oftmals lange Prozesszykluszeiten, die von Geometrie, Volumen und chemischer Zusammensetzung abhängen. Die Zeitspannen können von wenigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden variieren. Energie- und Zeitaufwand mit zusätzlichen Aufheiz- und Abkühlphasen sind immens. Aufgrund stetig wachsender Energiekosten ist es nötig, diese effizient und effektiv zu nutzen. Gekoppelt mit den langen Zykluszeiten besteht hier ein großes Potenzial das Vernetzen der Vergussmassen zu beschleunigen und energieeffizient zu gestalten. Eine Möglichkeit der Optimierung besteht im Einsatz der Mikrowellentechnologie. Aufgrund ihres Wirkprinzips erfolgt die Erwärmung der Materialien gleichmäßig volumetrisch, was neben der Energieeffizienz eine Reduzierung des Temperaturgradienten im Material bedingt und eine gleichbleibende Produktqualität begünstigt [10–12].

1.1 Einfluss der chemischen Struktur

Ziel der Arbeit ist es, das Aushärten von vernetzenden Harzsystemen auf Polyurethan- und Kohlenwasserstoffbasis unter Mikrowelleneinfluss zu untersuchen und die Auswirkungen der Mikrowellen auf die Vernetzungsreaktion zu analysieren. Dazu werden in dieser Arbeit drei

Polyurethanvergussmassen untersucht. Neben diesen wird ein weiteres, isocyanatfreies Kohlenwasserstoffharz auf Polybutadienbasis betrachtet.

Die Harzsysteme sprechen aufgrund ihrer chemischen Struktur und polaren Gruppen auf die Mikrowelle an. Eine Korrelation zwischen der chemischen Struktur und der letztendlichen Temperaturentwicklung im Material ist herzustellen. Dabei stehen der Einfluss variabler Prozessparameter sowie die erzielbaren Potenziale in Bezug auf Prozesszeitverkürzung im Fokus.

Von Bedeutung sind die materialspezifischen Eigenschaften der Vergussmassen, im Speziellen die dielektrischen Eigenschaften. Diese beeinflussen das Ankopplungsverhalten der Vergussmasse an die Mikrowelle maßgeblich. Die chemische Struktur, der volumenspezifische Anteil an funktionellen Gruppen aber auch der Vernetzungsgrad bestimmen diese Eigenschaften. Während der Vernetzung verbinden sich polare funktionelle Gruppen der Einzelkomponenten untereinander und können keine Mikrowellenenergie mehr dissipieren. Das Ankopplungsverhalten verändert sich kontinuierlich über den Vernetzungsprozess.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der chemischen Struktur auf das Absorptionsverhalten analysiert. Basis sind Untersuchungen an Einzelkomponenten und an Harzgemischen. Neben den vier Harzsystemen wird das Verhalten unter Mikrowellen von sechs Grundpolymeren für Polyurethanharze analysiert. Materialspezifische Unterschiede sind an diesen reinen Grundpolymeren mit Absorptionsversuchen und analytischen Methoden feststellbar. Die Ergebnisse der Korrelation zwischen funktionellen Gruppen und dem resultierenden Absorptionsverhalten dienen als Basis für zukünftige Materialentwicklungen und -anpassungen an den Mikrowellenprozess.

1.2 Vernetzungsprozess und Optimierung

Zusätzlich zur generellen Ankopplung der Harze an die Mikrowelle ist es entscheidend, ob die Vernetzungsreaktion durch die Mikrowelle positiv oder negativ beeinflusst wird und inwieweit der Einfluss quantifizierbar ist. Die Auswirkungen auf die chemische Struktur sowie der Einfluss variabler Prozessparameter, wie Mikrowellenfrequenz oder -leistung, sind entscheidend.

Die Darstellung der Vernetzungsreaktion in Abhängigkeit der gewählten Aushärteparameter ist zum Vergleich der Aushärtevarianten und zur Optimierung des Prozesses essentiell. Wichtig ist dabei die materialspezifischen Veränderungen zu erkennen. Hierzu werden analytische Methoden eingesetzt und angepasst, um den reaktionskinetischen Ablauf der Vernetzung zu simulieren und zusätzlich Veränderungen innerhalb der chemischen Struktur festzustellen.

Mit Hilfe der Thermokinetik können Reaktionsabläufe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit abgebildet und simuliert werden. Die Datenbasis bilden Reaktionsabläufe, die unter isothermen Bedingungen ermittelt werden. Mit den in Praxisversuchen im Mikrowellenprozess ermittelten Daten kann der jeweilige Reaktionsprozess simuliert werden. Ein Vergleich zwischen konventionellen Methoden und dem Mikrowellenprozess sind damit möglich.

Neben der dynamischen Simulation wird eine statische Simulation des Vernetzungsprozesses mit Hilfe der Infrarotspektroskopie durchgeführt. Das charakteristische IR-Spektrum einer Vergussmasse ändert sich über deren Reaktionsverlauf. Diese Veränderungen werden zur Visualisierung und zur Analyse der Vernetzungsreaktion angewendet. Quantitative und qualitative Vergleiche zwischen den einsetzbaren Aushärtevarianten sind damit möglich und bilden ab, welche Potenziale in Bezug auf Prozessoptimierung mit Hilfe der Mikrowellentechnik erreichbar sind.

Grundlage dieser Arbeit ist es, gezielt das Materialverhalten in Bezug zur Mikrowellenaushärtung zu analysieren. Es wird hierbei ein Fokus auf die chemischen Strukturen und deren Verhalten im Mikrowellenfeld gesetzt. Abhängigkeiten von Prozessparametern werden für die vorhandenen Geometrien ermittelt und dienen als Basis für den späteren Übertrag auf konkrete Anwendungen und Bauteilgeometrien. Die Untersuchungen an Basispolymeren bieten die Grundlage Rückschlüsse zwischen chemischer Struktur und dem Absorptionsverhalten zu ziehen. Die Ergebnisse dieser Arbeit können als Grundlage zur Entwicklung von neuen Formulierungen und Abschätzungen des Verhaltens herangezogen werden.

Zusätzlich bilden die Ergebnisse eine Basis, um das Aushärten von Polyurethanvergussmassen mit Mikrowellen industriell einzusetzen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf eine geänderte Anlagentechnik sowie der Einfluss von mitverarbeiteten Bauteilen ist dafür im Vorfeld zu prüfen.



2 Stand der Technik

Die Erwärmung verlustbehafteter Dielektrika durch Hochfrequenz gewinnt sowohl in der Medizin, der Forschung und der Industrie stetig an Bedeutung. Bereits Anfang der Dreißiger Jahre des 20. Jahrhunderts wird das Mikrowellenverfahren zum ersten Mal großindustriell zum Vorheizen aushärtbarer duroplastischer Pressmassen verwendet [13]. Ein weiterer Industriezweig, in dem die Mikrowellentechnik zum Trocknen, Aushärten und Erwärmen genutzt wird, ist die Holzindustrie. Dort wird sie zum Trocknen der Hölzer selbst, für Lackierungen und zum Verleimen von Sperrholzplatten verwendet [12, 14–16].

In der Lebensmittelindustrie findet sich für den Einsatz von Mikrowellentechnik ein breites Spektrum von Anwendungsfeldern: zur Trocknung von Lebensmitteln, Konservierung und Gefrier- oder Vakuumtrocknung von Speisen oder für die Zubereitung von Speisen in der herkömmlichen Haushaltsmikrowelle [13, 17, 18].

Es bestehen gleichwohl Möglichkeiten die Mikrowellentechnik speziell im Bereich der Polymerverarbeitung anzuwenden. Hierzu zählen die Vulkanisierung von Elastomeren sowie die Trocknung von Polymergranulaten oder das Aufschmelzen und Vorwärmen von Polymeren [10, 13, 19]. Neuartige Anwendungen sind im Bereich des Leichtbaus zu finden. Faserverstärkte Epoxide können z. B. für die Luftfahrt oder in der Windenergietechnik mit Mikrowellen ausgehärtet werden und ersetzen schon heute aufgrund der wirtschaftlichen Vorteile Bauteile aus Aluminium [10, 20–23]. Im Automotivebereich und Flugzeugbau sind carbonverstärkte Komposite bereits großtechnisch prozessfähig [10]. Neueste Entwicklungen setzen die Mikrowellentechnik zum De-icing von Flugzeugen ein [10].

2.1 Charakteristiken der Mikrowellentechnik

Vorteile der Mikrowellenverarbeitung sind größere Durchsatzzahlen und eine bessere Qualität, verbunden mit geringeren Ausschussraten bei der Produktion. Die Mikrowellenerwärmung ist damit trotz höherer Anschaffungskosten für Anlagentechnik auch aufgrund ihrer Energieeffizienz wirtschaftlicher als herkömmliche Verfahren anzusehen [13, 22].

Die Vorteile der Mikrowellentechnik gegenüber konventioneller Verarbeitungsverfahren sind [10, 12, 22]:

- Volumetrische Erwärmung unabhängig vom Wärmefluss im Material
- Verbesserte Qualität
- Selektivität
- Relativ große Eindringtiefe im Vergleich zu UV- und IR-Strahlung
- Hohe Heizraten
- Geringere Prozesszeiten → Wirtschaftlichkeit
- Online Verfahren → keine Vorheiz- und Abkühlphasen → Energieeffizienz.

Diese lassen sich theoretisch auch auf die Aushärtung von vernetzten Polyurethan- und Kohlenwasserstoffvergussmassen übertragen.

Vorteilhaft ist, dass das gesamte Materialvolumen die Mikrowellenenergie zeitgleich absorbiert. Die Energie wird direkt im Volumen der Vergussmasse, d. h. ohne Wärmeleitung, in Wärme umgewandelt und hinterlässt einen sofortigen Hitzeeintrag im Inneren [21, 22]. Innerhalb von Sekunden ist die gewünschte Temperatur erreichbar. Hohe Heizraten bei einem geringeren Energieverbrauch im auszuhärtenden Gut sind damit realisierbar [21]. Die Temperatur kann über die Mikrowellenleistung beeinflusst werden. Des Weiteren hängt der Umsatz der elektrischen Feldenergie in Wärme proportional mit der verwendeten Mikrowellenfrequenz und dem Quadrat der elektrischen Feldstärke zusammen [13].

Aufgrund der volumetrischen Erwärmung werden Unterschiede im Vernetzungsgrad, bedingt durch Temperaturgradienten zwischen Oberfläche und Materialvolumen, herabgesetzt. Abb. 2.1 zeigt die Wärmeverteilung im Verarbeitungsgut zum einen mit konventioneller Erwärmung über Konvektion und zum anderen mit Hilfe der Mikrowelle.

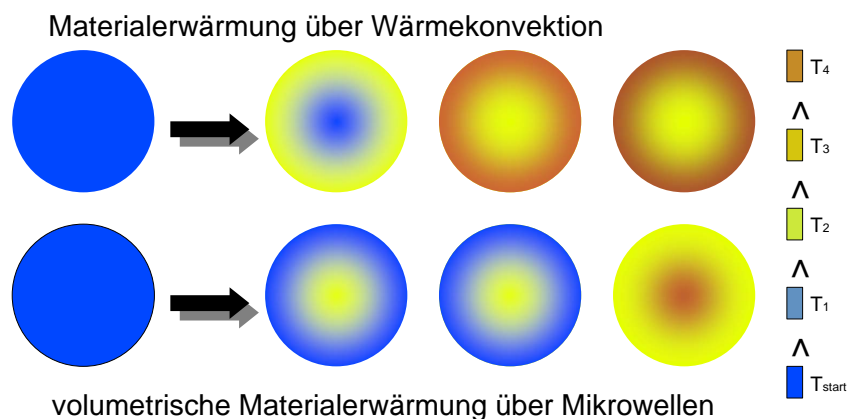


Abbildung 2.1.: Vergleich zwischen Konvektions- und Mikrowellenerwärmung (nach Quelle: [24])

Die Prozessdauer hängt bei herkömmlichen Aushärteverfahren maßgeblich von der Wärmeleitfähigkeit des zu vernetzenden Gutes ab. Ist die Wärmeleitfähigkeit gering, bedingt dies lange Zykluszeiten, bis die von außen zugeführte Wärme von der Oberfläche bis zum Kern vordringt und dort den Vernetzungsprozess in Gang setzt. Es ist abzuleiten, dass es aufgrund der zeitlichen Verzögerung zu Gradienten im Vernetzungsgrad kommt. Innere Spannungen und Verzug beeinflussen das Eigenschaftsprofil eines Bauteils oder einer Schutzschicht maßgeblich. Geringere Lebensdauer, reduzierte Festigkeit, Ausschuss und vorzeitiges Versagen können die Konsequenzen sein. Wichtig beim Erwärmen mit Mikrowellen ist, dass überschüssige Temperatur über die Oberfläche abgegeben werden kann, da es sonst zu thermischer Zersetzung im Materialinneren kommt.

Materialien besitzen generell unterschiedliche dielektrische Eigenschaften. Da diese für die Erwärmung mittels Mikrowelle verantwortlich sind, erwärmen sich Materialien mit einer hohen Verlustzahl ϵ'' besser als mit einer niedrigen. Es handelt sich daher um ein selektives Verfahren. Die Selektivität der Mikrowelle bietet zusätzlich den Vorteil, dass Formen aus Materialien mit einer sehr geringen Verlustzahl und einem kleinen Verlustfaktor $\tan\delta$, wie PTFE ($\tan\delta=0,0003$) oder Aluminiumoxid ($\tan\delta=0,0001$), sich im Mikrowellenverfahren selbst nicht erwärmen [25]. Sie besitzen für die Mikrowellen nahezu transparente Eigenschaften. Die Erwärmung solcher Formen findet lediglich aufgrund thermischer Wärmeübertragung statt. Ausgehärtete Baugruppen können daher zeitnah aus dem Mikrowellenofen genommen und neu eingesetzt werden.

Ein weiterer positiver Aspekt ist, dass die Mikrowellenanlage keinerlei Abwärme produziert. Das Produktionsklima kann sehr genau eingestellt und Produktionsbedingungen konstant gehalten werden. Eine gleichbleibende Qualität und geringere Ausschussraten sind damit sicherzustellen. Im Zeitalter wachsender Rohstoff- und Energiepreise ist die Umstellung auf energieeffiziente Verfahren wirtschaftlich sinnvoll. Die Mikrowellentechnik ist im Vergleich zum Ofenprozess zwar höher in den Anschaffungskosten, allerdings wird unter optimalen Voraussetzungen die in die Kammer eingekoppelte Energie komplett im Materialvolumen in Wärme umgesetzt. Der Verarbeitungsraum wird dabei thermisch nicht belastet. Kosten- und zeitintensive Vorheiz- und Abkühlphasen sind nicht erforderlich [22]. Die Mikrowellenenergie kann online zum Verarbeitungsprozess bereitgestellt werden. Eine wirtschaftlichere Produktion mit gesteigerten Stückzahlen ist erzielbar.

Neben den Vorteilen der Mikrowellentechnik gibt es auch Nachteile, die die Einsatzmöglichkeiten der Technik einschränken. Diese sind [10, 13, 26–28]:

- Begrenzte Eindringtiefe gegenüber konventioneller Ofenhärtung
- Eingeschränkte Prozessierbarkeit elektrisch leitender Materialien aufgrund von Entladungsfunken oder elektrischem Durchschlag bei metallischen Bauteilen
- Inhomogene Feldverteilung mit Hot- und Cold-Spot-Bildung
- Hohe Investitionskosten.

Das größte Problem stellt die Inhomogenität der Feldverteilung dar [10, 13, 21, 24]. Die Ausbildungen von Hot- und Cold-Spots bewirken eine ungleichmäßige Erwärmung des Materialvolumens. Die Abgrenzungen der Hot- und Cold-Spots sind oftmals sehr scharf, sodass auf kleinstem Raum und innerhalb kürzester Zeit Temperaturunterschiede von mehreren 10 °C auftreten. Aufgrund hoher Heizraten können diese insbesondere bei Polyurethanen durch Wärmeleitung im Volumen nicht ausgeglichen werden. In Bezug auf das Aushärten vernetzender Harzsysteme ist mit Schwankungen im Vernetzungsgrad sowie mit Verzug und thermischer Zersetzung zu rechnen. Die Anlagentechnik ist auf die Anwendung genau abzustimmen. Homogene Felder sind bei einem statischen Aufbau nur unter bestimmten Voraussetzungen erreichbar [21]. Ansonsten ist bei der Mikrowellentechnik darauf zu achten, dass mit verschiedenen Mikrowellenquellen oder über Bewegung und Durchlauf die Feldverteilung zeitlich gemittelt homogenisiert wird.

Eine weitere Schwierigkeit ist die Prozessierbarkeit von metallischen Bauteilen. Sie können bedingt durch ihre Geometrie und aufgrund von Antennenwirkungen zur Verstärkung und Veränderung des Mikrowellenfeldes beitragen. Die Schwierigkeiten sind am Beispiel von Leiterplatten in [24] beschrieben.

2.2 Grundlagen der Mikrowellentechnik

Die Mikrowellenerwärmung zählt zu den dielektrischen Erwärmungsverfahren. Darunter ist die Wärmeerzeugung in elektrisch nicht bzw. nur schwach leitenden Materialien durch Einwirken eines hochfrequent alternierenden elektromagnetischen Wechselfeldes zu verstehen [24]. Die schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle ist in Abb. 2.2 gegeben. Das elektrische und magnetische Feld stehen senkrecht sowohl zueinander als auch zur Ausbreitungsrichtung der Welle selbst [29]. Die Felder zeigen ein sinusförmiges Schwingungsverhalten.

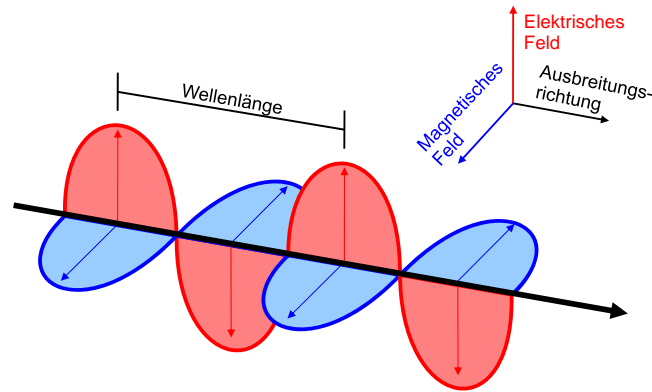


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen in einem Frequenzbereich zwischen 300 MHz und 300 GHz [30]. Wie bei allen Wellen treten Absorption, Brechung, Reflexion und Transmission in Wechselwirkung mit Stoffen auf [31, 32].

Elektromagnetische Wellen breiten sich im Vakuum mit Lichtgeschwindigkeit c_0 aus. Den mathematischen Zusammenhang zwischen der Frequenz f und der Freiraumwellenlänge λ_0 und der Permittivität ϵ_0 und Permeabilität μ_0 des Vakuums gibt Gl. 2.1 wieder.

$$c_0 = f \cdot \lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \cdot \mu_0}} \quad (2.1)$$

$$\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$$

$$\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$$

$$\lambda_0 = \frac{c_0}{f} \quad (2.2)$$

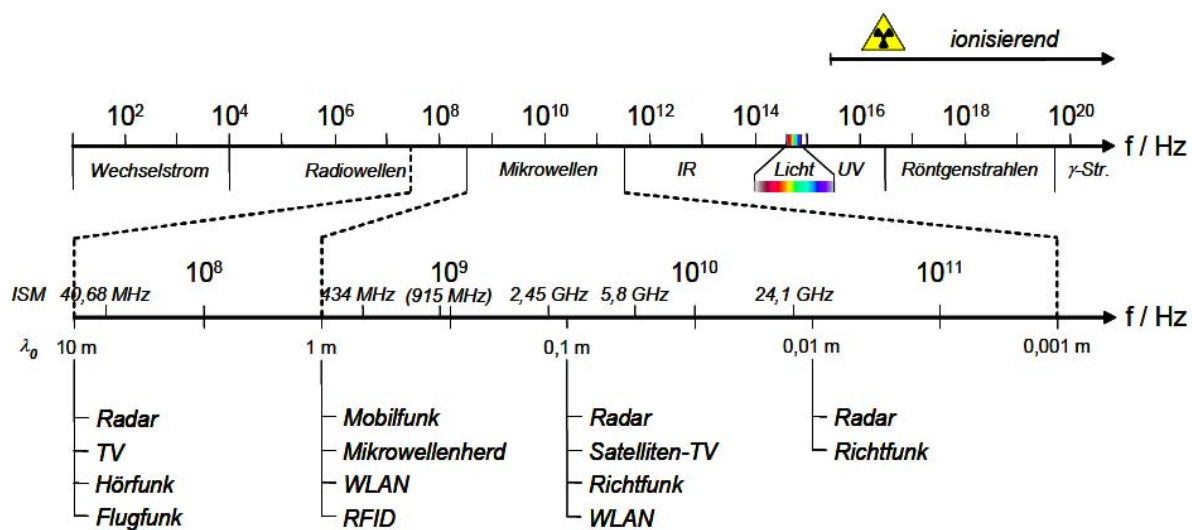


Abbildung 2.3.: Elektromagnetisches Spektrum (Quelle:[18])

Die Wellenlängen im Freiraum betragen abhängig von der Frequenz 1 m bis 1 mm gemäß Gl. 2.2 [17, 25]. Im elektromagnetischen Spektrum liegen Mikrowellen damit zwischen dem der Radiowellen und dem infraroten Spektrum. Abb. 2.3 zeigt das elektromagnetische Frequenzspektrum in einem Bereich von 10 Hz bis 10^{20} Hz, dabei ist das Spektrum der Mikrowellen detaillierter dargestellt.

Ein Großteil der Frequenzen im Spektrum der Mikrowellen wird derzeit bereits von Kommunikations-, Nachrichten- und Radartechniken genutzt. Weltweit sind Anwendungen für industrielle, wissenschaftliche, medizinische und häusliche Nutzung lediglich in so genannten ISM-Frequenzen (industrial, scientific, medical) möglich [33, 34]. Für den technischen Gebrauch der Mikrowellenerwärmung sind international die drei Primärfrequenzen 915 MHz, 2,45 GHz und 5,8 GHz gebräuchlich [18].

2.2.1 Mikrowellenerwärmung von Materialien

Im Gegensatz zu den derzeit angewendeten Aushärteverfahren, bei denen die Erwärmung eines Objektes über Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung oder UV-Licht erfolgt und die Wärme außerhalb des Objekts erzeugt wird, dringen Mikrowellen aufgrund der vergleichsweise großen Wellenlängen tiefer und schneller in das zu erwärmende Objekt ein [35]. Die elektromagnetische Energie der Mikrowelle wird direkt im Inneren des Gutes in Wärme umgesetzt – ein positiver Effekt für das Aushärten großer Schichtdicken und komplexer, dreidimensionaler Bauteile.

Das Temperaturprofil, welches bei dielektrischer Erwärmung entsteht, unterscheidet sich von dem konvektiven folgendermaßen: bei der Mikrowellenerwärmung ist der heißeste Punkt im Innern des Gutes zu finden, bei konvektiver Erwärmung hingegen ist die höchste Temperatur an der Oberfläche des Gutes zu messen [28]. Abb. 2.4 zeigt einen Vergleich der Temperaturprofile von konvektiver Erwärmung und Mikrowellenerwärmung [36].

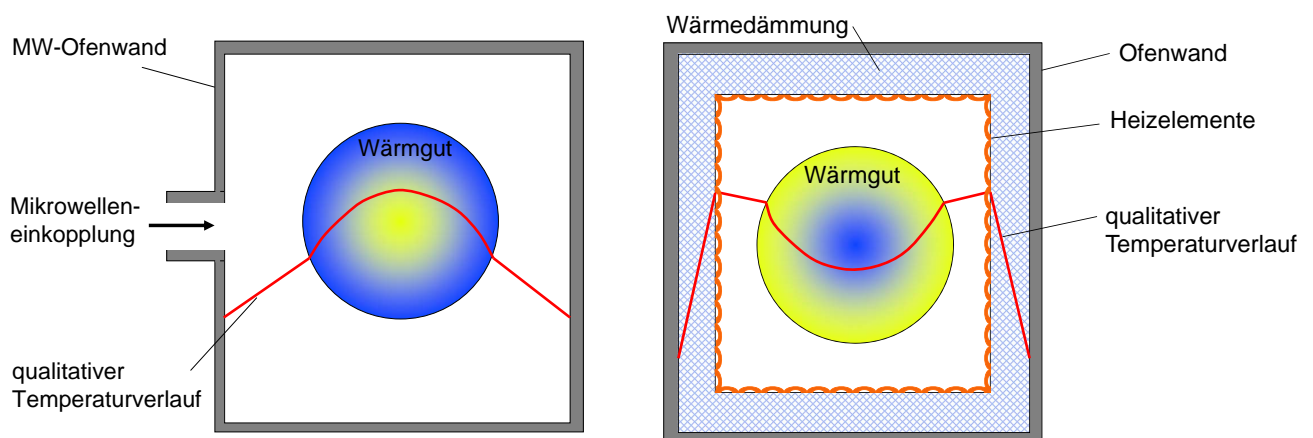


Abbildung 2.4.: Vergleich der Temperaturprofile in der Mikrowelle (li.) und im Ofen (re.)

Grundlegende Voraussetzung für die Dissipation von Mikrowellenenergie sind polare Molekülstrukturen, wie sie sowohl in der Harz- als auch in der Härterkomponente von unvernnetzten Vergussmassen vorliegen [13, 37]. Die Erwärmung von Materialien erfolgt durch Dissipation elektromagnetischer Energie auf molekularer Ebene im gesamten Volumen, wobei bei polaren Strukturen hauptsächlich die elektrische Komponente der Mikrowelle zur Wärmezeugung bei-

trägt [28, 37]. Befindet sich ein dielektrischer Stoff in einem elektrischen Wechselfeld, werden Kräfte auf dessen Moleküle ausgeübt. Die Folge ist eine Polarisierung des Materials. Vorhandene Dipole, wie Hydroxygruppen oder molekulare Dipole, sind bestrebt sich in Richtung der Feldlinien des E-Feldes zu orientieren, was die Grundlage der Energiedissipation darstellt [26]. Die ständige Umpolarisierung des Feldes übt Kräfte auf die Dipole aus. Dadurch werden diese permanent in Bewegung gehalten. Die Frequenz des einwirkenden Wechselfeldes liegt über der Rotationsfrequenz der sich ausrichtenden Moleküle. Diese können daher der Feldumkehr nicht mehr ohne Verzögerung folgen. Es kommt zu einer Phasenverschiebung, die schließlich einen dielektrischen Verlust hervorruft [38]. Die Rotation sowie Vibration der Dipole und polaren Moleküle erzeugen intermolekulare Reibungseffekte im Materialvolumen, die dabei entstehende kinetische Energie wird direkt in Wärme überführt [39].

Der Verlustwinkel δ charakterisiert die entstehende Nacheilung der Dipolbewegung zum äußeren Feld. Die Mikrowellen werden aufgrund der Verluste mit zunehmender Weglänge im Material absorbiert und abgeschwächt. Der Tangens des Verlustwinkels ($\tan\delta$) wird als Quotient aus der Verlustzahl ϵ'' , dem Imaginärteil und dem Realteil ϵ' der komplexen dielektrischen Eigenschaften definiert (Gl. 2.3 und Gl. 2.4) [13].

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad (2.3)$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad (2.4)$$

Wird ein Material mit Mikrowellenleistung P beaufschlagt, wird ein Teil dieser abhängig von den dielektrischen Eigenschaften des Materials, an dessen Oberfläche reflektiert [13]. Für die reflektierte Leistung P_{refl} an einem verlustlosen Material mit der Dielektrizitätskonstante ϵ' gilt Gl. 2.5 [32].

$$\frac{P_{refl}}{P} \approx \left(\frac{\sqrt{\epsilon'_r} - 1}{\sqrt{\epsilon'_r} + 1} \right)^2 \quad (2.5)$$

Liegt ein verlustbehaftetes Material vor, wird der nicht reflektierte Anteil der Leistung mit zunehmender Weglänge im Material absorbiert. Der Verlustanteil ϵ'' des Materials dient als Maß für die auftretende Abschwächung. Ist die Feldstärke E im zu erwärmenden Volumenelement homogen, berechnet sich die Verlustleistungsdichte für das Volumenelement nach Gl. 2.6 [13, 24, 32].

$$P_{Vo} = \frac{P}{V} = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_r \cdot E^2 \quad (2.6)$$

Je größer die Verlustzahl ϵ'' eines Materials ist, desto besser eignet sich ein Material zur Erwärmung mittels elektrischer Feldenergie. Die Verlustzahlen der zu untersuchenden Vergussmassen variieren über die Temperatur und über deren Vernetzungsgrad [24, 26]. Im Falle einer ungleichmäßigen Temperaturverteilung oder eines Gradienten im Vernetzungsgrad ist mit einer ungleichmäßigen Erwärmung des Gutes zu rechnen.

Treffen Mikrowellen einseitig auf die auszuhärtende Masse, nimmt die volumenbezogene Leistungsdichte von der Oberfläche zum Kern exponentiell ab. Die vom Skin-Effekt abgeleitete theoretische Eindringtiefe berechnet sich nach Gleichung 2.7. Sie ist der Wert, bei dem die Verlustleistungsdichte P_V um den Wert $1/e$ abgeklungen ist [13, 36]. Das Eindringmaß ist umso kleiner,

und damit das Absorptionsvermögen umso größer, je höher die Verlustzahl der Vergussmasse ist (vgl. Gl. 2.7) [13, 24, 36].

$$s_{theo} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon_r'}}{\epsilon_r' \cdot \tan \delta} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon_r'}}{\epsilon_r''} \quad (2.7)$$

Im Zusammenhang mit Gl. 2.6 bedeutet diese, dass je größer der Wert der Verlustzahl ϵ'' ist, desto höher ist die Verlustleistungsdichte P_V und desto stärker werden die Mikrowellen abgeschwächt. Die Eindringtiefe ist geringer.

Beim Aushärten von Vergussmassen ändern sich die dielektrischen Eigenschaften mit dem Vernetzungsgrad, aber auch mit der Temperatur, die im Materialvolumen entsteht. Gl. 2.6 und Gl. 2.7 sind daher keine stetigen Aussagen und ebenfalls von der Temperatur und dem Vernetzungsgrad abhängig.

Bei der Erwärmung durch Mikrowellen treten im Inneren des bestrahlten Materials zusätzliche Wärmetransportmechanismen auf, die den Erwärmungsprozess überlagern [13, 32].

2.3 Absorptionsmechanismen

Die für die beschleunigte Vernetzung notwendige Wärme wird durch Absorption von Mikrowellenenergie im Material erzeugt. Verschiedene frequenzabhängige Mechanismen sind für die Absorption der Energie verantwortlich [32]. Die wichtigsten Absorptionsmechanismen im Frequenzbereich der Mikrowellen werden im Folgenden beschrieben.

Absorption durch Verschiebungspolarisation – Elektronenpolarisation

Atome besitzen nach dem Bohrschen Atommodell einen positiv geladenen Atomkern und negativ geladene Elektronen, die auf Elektronenschalen um den Kern kreisen [40]. Die Anzahl der positiv und negativ geladenen Teilchen in einem Atom ist gleich, weshalb sich die beiden Ladungen gegenseitig kompensieren und nach außen elektrisch neutral erscheinen [41].

Befindet sich ein elektrisch neutrales Atom oder Molekül in einem extern angelegten elektrischen Feld, werden dessen elektrische Ladungen gegeneinander verschoben, sodass die Ladungsschwerpunkte nicht mehr zusammenfallen. Im Inneren wird ein entgegengesetztes Dipolmoment induziert (vgl. Abb. 2.5) [13, 29]. Der Vorgang wird als Elektronenpolarisation beschrieben. Da diese Art von Polarisation ihre Resonanzfrequenz im ultravioletten und optischen Frequenzbereich hat und durch die Bewegung der Atomkerne keine Wärme erzeugt wird, ist sie für den Mikrowellenprozess vernachlässigbar (siehe Abb. 2.7) [13, 42]. Die Elektronenpolarisation ist demzufolge nicht für die dielektrische Erwärmung des zu härtenden Gutes verantwortlich [13].

Sie ist nach Gl. 2.8 proportional zur anliegenden Feldstärke E , jedoch unabhängig von Mikrowellenfrequenzen, weshalb es zu keiner Phasenverschiebung gegenüber dem Wechselfeld kommt [43].

$$P_V = \frac{N}{V} \alpha E \quad (2.8)$$

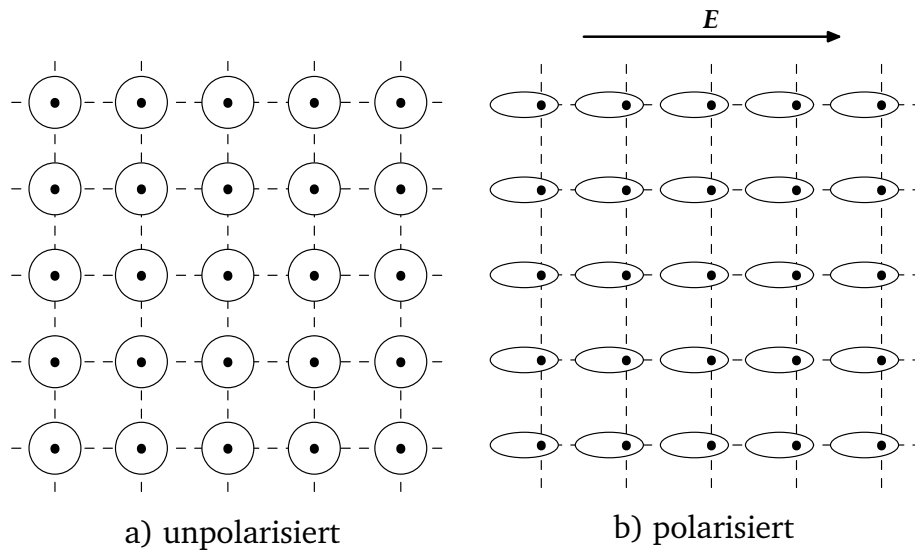


Abbildung 2.5.: Elektronenpolarisation (Quelle: [31])

Absorption von Dipolstrukturen – Orientierungspolarisation

Bei polaren Molekülen, wie Wasser, sind die Schwerpunkte der elektrischen Ladungen deutlich voneinander getrennt. Sie werden als permanente Dipole bezeichnet, deren Orientierungen im Grundzustand statistisch verteilt sind (vgl. Abb. 2.6a) [31].

Das Einwirken eines externen elektrischen Feldes übt auf die Dipole ein Drehmoment aus. Die Dipolachsen richten sich parallel zu den Feldlinien des elektrischen Feldes aus (vgl. Abb. 2.6b). Dieser Effekt wird als Orientierungspolarisation bezeichnet [29].

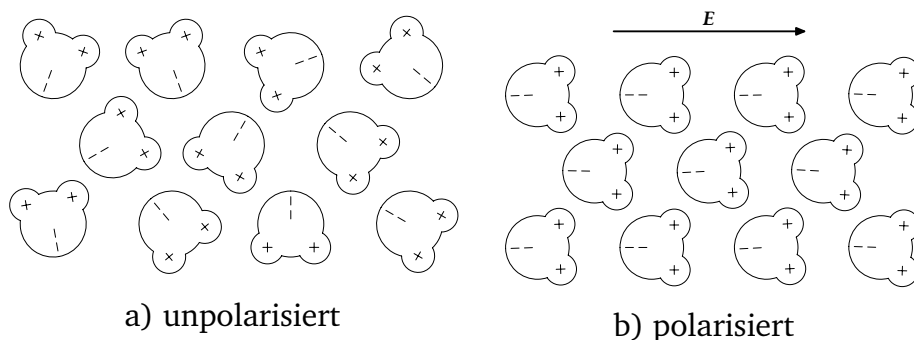


Abbildung 2.6.: Orientierungspolarisation (Quelle: [31])

Die Feldstärke und die Temperatur bestimmen das Maß der Dipolausrichtung. Eine thermische Bewegung bei erhöhter Temperatur wirkt der Ausrichtung der Moleküle entgegen. Den Zusammenhang beschreibt Gl. 2.9 [43].

$$P_O = \frac{N}{V} \frac{\mu_{el,perm}^2}{3k_B T} E \quad (2.9)$$

Bei zunehmender Frequenz des elektrischen Feldes verschwindet diese Polarisationsart als erstes. Ein Grund dafür ist, dass die polaren Moleküle dem Wechselfeld nicht mehr folgen können. Der Zusammenhang ist in Abb. 2.7 dargestellt. Der Anteil der Orientierungspolarisation nimmt im Mikrowellenbereich stark ab, aber auch die Verschiebungspolarisation der Kerne reduziert

sich im hohen Mikrowellenfrequenzbereich. Die Erwärmung von Materialien erfolgt im niedrigen Mikrowellenfrequenzbereich, siehe Abb. 2.3. Die Orientierungspolarisation ist bei den Frequenzen 2,45 GHz und 5,8 GHz vorhanden und trägt zur Erwärmung bei. In Abhängigkeit der Eigenfrequenz der Moleküle verschwindet die Verschiebungspolarisation der Kerne im infraroten Frequenzbereich. Im höheren Frequenzbereich wird die Polarisation eines Materials lediglich von der Elektronenpolarisation bestimmt [30, 43].

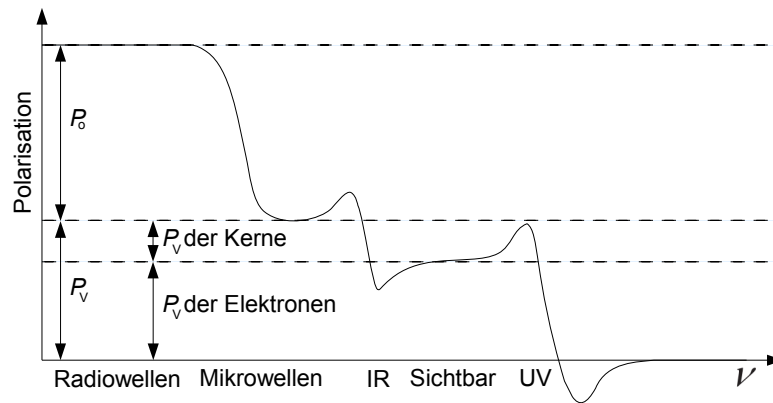


Abbildung 2.7.: Abhängigkeit der Polarisation von der Frequenz (Quelle: [43])

2.4 Vergussmassen auf Basis von Polyurethan

Die Isolierung elektrisch leitender Baugruppen und Komponenten erreicht im Zeitalter wachsender elektronischer Anwendungen eine immer stärker werdende Nachfrage. Leitfähige Komponenten zuverlässig voneinander zu separieren ist eine Voraussetzung, um die Funktionsfähigkeit elektrischer Baugruppen zu gewährleisten. Gleichzeitig ist der Schutz vor Feuchtigkeit, Schmutz, Vibration und Umwelteinflüssen unverzichtbar [2, 3, 6]. Dieses Eigenschaftsprofil erfüllen unter anderem vernetzte Vergussmassen auf Basis von Polyurethan, verbunden mit guten Hafteigenschaften auch auf metallischen Materialien [1–3].

Vergussmassen auf Basis von Polyurethan sind eine Produktgruppe mit einem sehr weitläufigen Eigenschaftsprofil. Die 2-Komponenten-Systeme bestehen aus einer Harz- und einer Härterkomponente, die zu einer vernetzten Struktur aushärten. Aufgrund ihrer vernachlässigbar kleinen elektrischen Leitfähigkeit und hohen elektrischen Durchschlagfestigkeit zählen sie zur Gruppe der Nichtleiter. Vernetzte Polyurethane sind aufgrund ihrer wasserabweisenden Eigenschaft und damit verbundenen geringen Wasseraufnahme besonders hydrolysebeständig [3]. Weitere positive Eigenschaften sind eine gute Kriechstromfestigkeit und thermische sowie mechanische Belastbarkeit [1, 44]. Je nach Dichte der Vernetzungspunkte sind feste bis weichelastische Formulierungen realisierbar [3, 7]. Die mechanische Festigkeit kann in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte variieren [2, 45]. Diese positiven Eigenschaften basieren unter anderem darauf, dass die Monomere während ihrer Formgebung zu einem nicht schmelzbaren makromolekularen Verbund vernetzen [3].

Ihre elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften prädestinieren sie für den Schutz von elektrischen Komponenten vor äußeren Einflüssen. Typische Anwendungen vernetzter Polyurethane sind der Verguss und die Beschichtung von Leiterplatten und von elektrischen Bauteilen sowie Motorenwicklungen und Trafos [44]. In Abb. 2.8 ist der Verguss einer Leiterplatte und der Verguss von elektronischen Baugruppen dargestellt. Das Eigenschaftsprofil

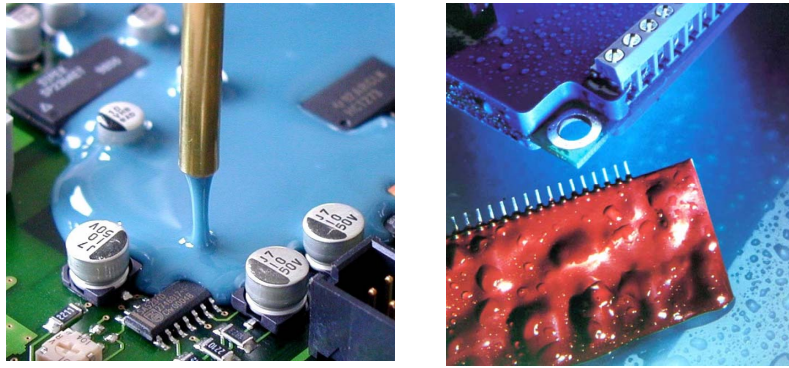


Abbildung 2.8.: Verguss von Leiterplatten und Bauteilen (Quelle: [8])

der Vergussmassen kann auf den jeweiligen Einsatzzweck und dessen Randbedingungen angepasst werden. Neben den Isolierstoffen finden Polyurethane Anklang in der Klebetechnik und im Leichtbau. In diesen Gebieten werden sie aufgrund ihrer geringen Exothermie und dem damit verbundenen geringeren Schrumpf zu einer Konkurrenz für Epoxidharze [3, 4, 46].

2.4.1 Herkömmliche Aushärteverfahren zur Verarbeitung vernetzender Polyurethanvergussmassen

Üblicherweise werden die Vergussmassen unter Temperatur durch Strahlung oder Konvektion gehärtet [3, 11, 47, 48]. Einige 2-Komponenten-Polyurethansysteme vernetzen bereits bei Raumtemperatur vollständig. Höhere Temperaturen verkürzen die Aushärtezeiten. Häufig wird eine Aushärtetemperatur von etwa 80 °C forciert. Der Temperatur sind jedoch Grenzen gesetzt, da ab Temperaturen größer als 200 °C thermische Abbaureaktionen in den Komponenten stattfinden [2].

Bei den gängigen Aushärteverfahren tritt die Wärme mittels Strahlung, Konvektion oder Leitfähigkeit über die Oberfläche in das Werkstück ein, vgl. Abb. 2.1 und Abb. 2.4. Selbst bei einem gut angepassten Heizsystem ist der Aushärteprozess, insbesondere von dickwandigen Bauteilen, von der spezifischen Wärmekapazität, der thermischen Leitfähigkeit und der Dichte des Materials abhängig [49]. Die spezifische Wärmekapazität für Polyurethan liegt zwischen 1,7 - 2,1 J/(gK), ihre thermische Leitfähigkeit ist kleiner als 0,19 W/(mK) [50, 51]. Die Wärme tritt an der Oberfläche in das Werkstück ein und wird aufgrund von Wärmeleitung in das Volumen übertragen. Die Prozesszeit ist vom Wärmefluss im Material begrenzt. Die Vernetzung kann an der Oberfläche schon abgeschlossen sein, während der Kern des Materials noch in einem flüssigen Zustand ist, es entsteht ein Gradient im Vernetzungsgrad.

Damit eine ausreichende Vernetzung sichergestellt ist, sind lange Zyklus- und Härtezeiten erforderlich, die den Produktionsprozess verzögern und die Wettbewerbsfähigkeit vernetzter Systeme einschränken.

Weitere Methoden sind Elektronenstrahlhärtung und UV-Härtung [27]. Beschichtungsstoffe für Leiterplatten werden häufig mittels UV-Licht statt durch Wärme ausgehärtet [27]. Das UV-Licht dringt in die Beschichtung ein und ermöglicht aufgrund seiner hohen Energiedichte die Vernetzung. Allerdings funktioniert dieses Prinzip nur bei ungefüllten Harzsystemen, da Füllstoffe und Additive das UV-Licht zusätzlich absorbieren können. Gleichwohl wird selbst bei ungefüllten Harzen das UV-Licht mit zunehmender Schichtdicke abgeschwächt, was zu einem Gradienten im Aushärtegrad führt.

2.4.2 Chemische Grundlagen der Vernetzungsreaktion

Polyurethane nehmen wegen ihres vielfältigen Eigenschaftsprofils eine besondere Stellung unter den Vergussmassen ein. Eine gezielte Auswahl der Komponenten macht eine an die Anforderungen angepasste Formulierung der Vergussmasse möglich. Das Eigenschaftsspektrum kann mit der Auswahl von Harz- und Härterkomponente nach dem Baukastenprinzip variiert werden. Vernetzte Polyurethane gehören zur Gruppe der Duroplaste, können aber aufgrund ihrer Elastizität teilweise auch den Elastomeren zugeordnet werden. Ihre im Vergleich zu Thermoplasten stark vernetzte Struktur gibt ihnen mechanische Festigkeit sowie chemische und thermische Beständigkeit [1, 3, 45]. Ihre elektrisch isolierenden und thermischen Eigenschaften sind auf die typische Vernetzung der Monomere zurückzuführen [3].

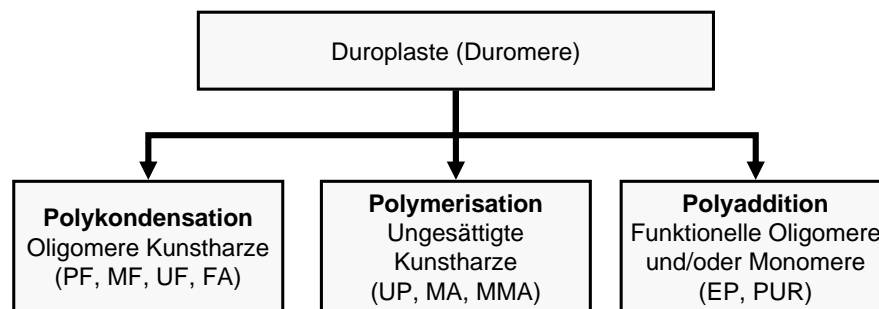


Abbildung 2.9.: Einteilung Polymerisationsreaktionen [Quelle: [1]]

Abb. 2.9 zeigt eine Einteilung der Duroplaste nach ihrer Polymerisationsart. Polyurethane gehören, wie die Epoxidharze, zu den additiv vernetzenden Systemen [1]. Die Addition unterschiedlicher Verbindungen mit reaktionsfähigen Gruppen ohne Abspaltung kleinerer Moleküle ist das Charakteristische dieser Polyreaktion. Bei der Polyaddition findet eine Verlagerung von Wasserstoffatomen zwischen funktionellen Gruppen statt. Die zeitgleich frei werdenden Valenzen führen zu einer Verbindung der beiden unterschiedlichen Monomerarten untereinander mit der Ausbildung einer atomaren Bindung [52]. Bei der Polyaddition handelt es sich um eine Stufenwachstumsreaktion [52].

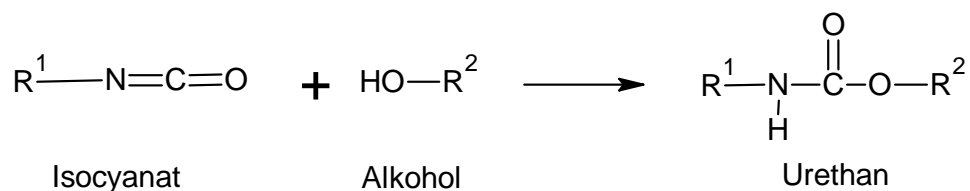


Abbildung 2.10.: Polyurethan Reaktion

Die Hauptkomponenten der polyurethanbasierten Vergussmassen sind Isocyanate und Polyole [2, 3, 6]. Die Grundreaktion findet dabei zwischen Di- bzw. Polyisocyanaten und einem nieder- bis hochmolekularen Alkohol mit zwei- oder mehrfunktionellen Hydroxyverbindungen statt. Dabei lagert sich während der Vernetzung die funktionelle Hydroxygruppe an die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff der sehr energiereichen und reaktionsfähigen Isocyanatgruppe an [6, 53]. Eine schematische Darstellung der Polyaddition zur Urethangruppe ist in Abb. 2.10 dargestellt. Damit bei der Reaktion eine vernetzte Struktur entsteht, sind mindestens trifunktionelle Bausteine notwendig [2].

Die Polyolkomponente (Harz) bestimmt die Eigenschaften der Vergussmasse und wird chemisch an die geforderten Spezifikationen angepasst. Die Isocyanatkomponente (Härter) bleibt üblicherweise unverändert. Abhängig von Kettenlänge und Anzahl der Verzweigungen im Polyol können die mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden [40]. Drei Faktoren bestimmen die Härte und den Vernetzungsgrad. Diese sind: Anteil an seitenständigen Hydroxygruppen, Anteil an Tri-Isocyanaten und Überschuss an Isocyanaten [3, 45].

2.4.3 Isocyanate – Grundbausteine der Härterkomponente

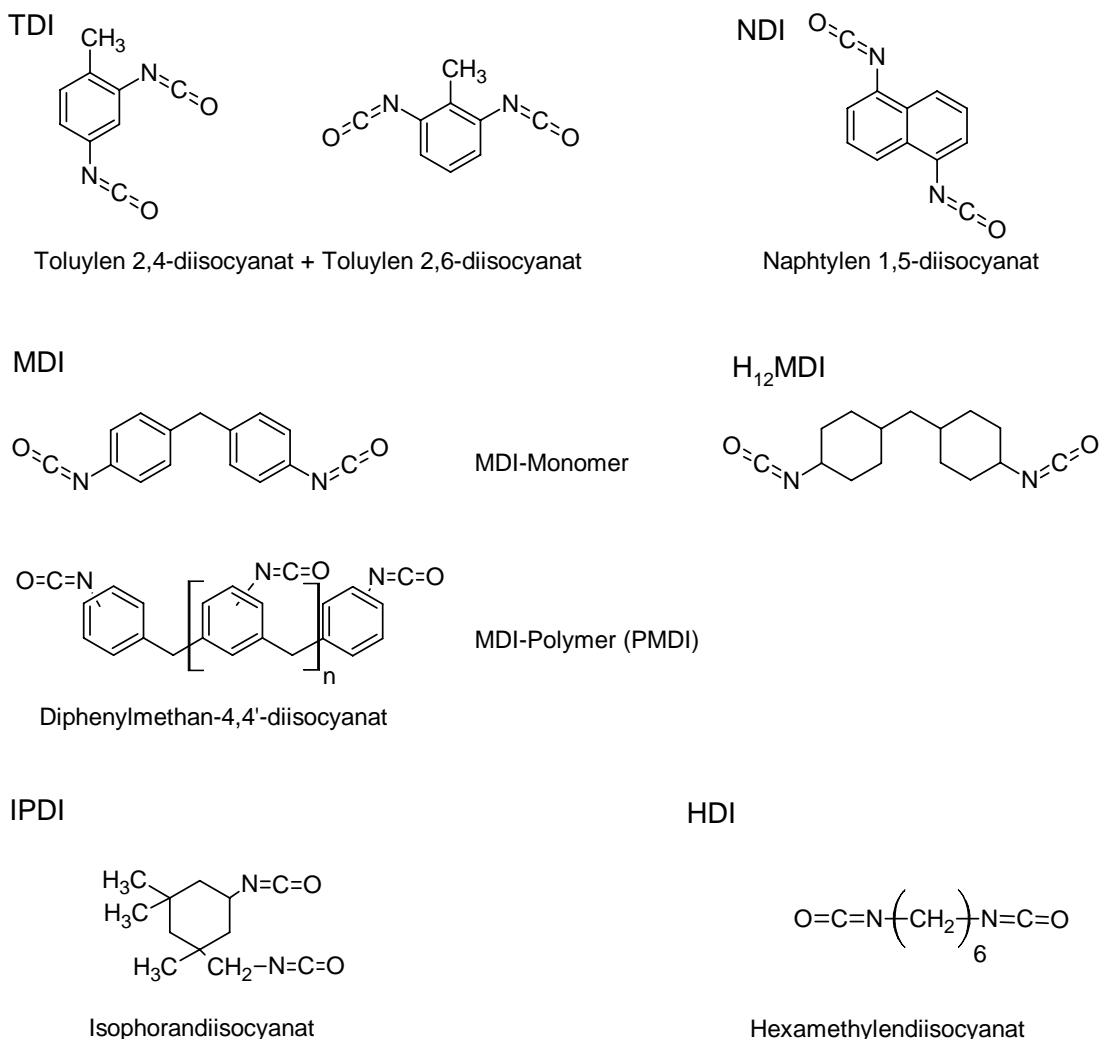


Abbildung 2.11.: Technisch wichtige Di- und Polyisocyanate der PUR Chemie (Quelle: [6])

Isocyanate besitzen eine energiereiche Endgruppe, die sogenannte Isocyanatgruppe. Die häufigste Reaktion der Isocyanate ist eine Additionsreaktion. Die Isocyanatgruppe reagiert dabei exotherm mit Reaktionspartnern, die eine wasserstoffaktive Verbindung aufweisen [2]. Unter bestimmten Voraussetzungen kann sie auch mit sich selbst reagieren. Die Reaktivität wird über die Struktur des Molekülrests, an welchen sie gebunden ist, bestimmt [3]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten variieren in Abhängigkeit des verwendeten Isocyanats und der Struktur des Reaktionspartners. Reaktivitätsabfälle von primär über sekundär zu tertiär gebundenen Isocyanatgruppen sind vielfach festzustellen [2].

Für den Aufbau von vernetzten Polyurethanen sind Isocyanate mit zwei oder mehreren funktionellen Isocyanatgruppen notwendig. Die im technischen Bereich genutzten Polyisocyanate leiten sich von wenigen Diisocyanaten mit aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen ab, diese sind [2, 6]:

- Diphenylmethandiisocyanat (MDI)
- Polymeres Diphenylmethandiisocyanat (PMDI)
- Toluylen-Diisocyanat (TDI)
- Naphthylendiisocyanat (NDI)
- Hexamethylendiisocyanat (HDI)
- Isophorondiisocyanat (IPDI)
- 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H_{12} MDI).

Abb. 2.11 gibt einen Überblick über die chemische Struktur der wichtigsten Di- und Polyisocyanate der Polyurethanchemie. Eingesetzt werden überwiegend aromatische Diisocyanate, wie Toluylen-Diisocyanat (TDI) und Diphenylmethandiisocyanat (MDI), aber auch aliphatische Polyisocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI). Die Herstellung von Polyisocyanaten erfolgt normalerweise mittels Phosgenierung der entsprechenden primären Amine [2, 3, 6]. Da bei der Herstellung nicht nur monomere Ausgangsdiisocyanate sondern auch bereits gebildete Polyisocyanate weiterreagieren, entsteht ein oligomeres Gemisch mit höhermolekularen Strukturen. Zu beachten ist, dass der Restgehalt im Polyisocyanatgemisch an flüchtigen monomeren Diisocyanaten geringer als 0,5 Gewichtsprozent gehalten wird und das Gemisch damit stabil gegenüber Rückspaltung in freie Diisocyanate ist [2]. Aliphatische Polyisocyanate zeichnen sich im Vergleich zu aromatischen durch eine gute UV-Beständigkeit aus [2].

2.4.4 Polyole – Grundbausteine der Harzkomponente

Flexible Polyurethanvergussmassen lassen sich durch Aliphate herstellen. Aufgrund der Variabilität der Polyole sind verschiedene Eigenschaften in Bezug auf Härte und Flexibilität einstellbar. Bei cycloaliphatischen Strukturen ist mit harten, teilweise spröden Materialeigenschaften zu rechnen [2]. Die technisch verfügbare Vielfalt ist wesentlich höher als die der Isocyanate. Die Struktur der Polyolkomponente bestimmt das Eigenschaftsprofil der Polyurethane maßgeblich. Eigenschaften der Polyurethanvergussmasse wie Vernetzung, Glanz, Elastizität, Härte, Chemikalien- und Hydrolysebeständigkeit sind durch die Wahl eines geeigneten Polyols gezielt einstellbar [2]. Höhermolekulare Produkte basieren in der Regel auf synthetisch hergestellten Polyethern und Polyestern. In der Natur vorkommende Stoffe wie beispielsweise Rizinusöl können ebenfalls zur Polyurethanherstellung Verwendung finden [3, 7]. Im Folgenden werden einige gängige Basispolymere für Polyurethanharzkomponenten vorgestellt. Es ist allerdings zu beachten, dass es sich bei den Harzkomponenten nie um die reinen Ausgangsstoffe handelt. Hinzugefügte Füll- und Verstärkungstoffe oder Additive, wie Farb- oder Flammenschutzmittel, bilden meist einen nicht unerheblichen Anteil.

Polyether

Polyether-Polyole sind die am meisten verwendeten Polyole in der Polyurethanchemie [6]. Die Herstellung von Polyether-Polyolen erfolgt durch Additionsreaktion von Ethylen- und/oder Propylenoxid an multifunktionellen Startermolekülen. Das Verhältnis von Ethylen- zu Propylenoxid beeinflusst die Eigenschaften des Polyethers wie Schmelzpunkt, Viskosität, Hydrophilie und Verträglichkeit gegenüber Chemikalien [2]. Die Funktionalität der Polyether-Polyole hängt zum einen von der Länge der Kette und zum anderen von der Anzahl angegliederter Hydroxygruppen ab. Es sind sowohl kurz- als auch langkettige Polyether-Polyole mit zwei bis zu acht Hydroxygruppen pro Molekül realisierbar [6, 44]. Die Molmassen der Polyether-Polyole liegen zwischen 300 kg/mol und 6 000 kg/mol [44]. Die chemische Struktur eines Polyether-Polyols ist in Abb. 2.12 dargestellt.

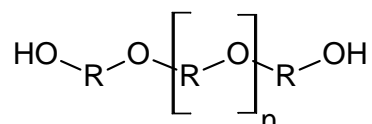


Abbildung 2.12.: Chemische Strukturformel eines Polyether-Polyols

Die Sauerstoffatome in der Ethergruppe erhöhen die Beweglichkeit der Kette. Dieser Effekt ist für die Dissipierung von Mikrowellenenergie von Vorteil. Polyether-Polyole sind weitgehend hydrolysestabil, jedoch sind sie hygroskopisch. Die eventuelle Wasseraufnahme aus der Luftfeuchtigkeit ist beim Umgang zu berücksichtigen. Vergussmassen auf Basis von Polyether-Polyolen zeichnen sich durch eine hohe mechanische Widerstandsfähigkeit aus [2]. Zur Stabilisierung vor Photooxidation müssen Hilfsstoffe zugesetzt werden [6].

Für die Untersuchungen wird ein klares, farbloses Polyether-Polyol mit einer Dichte von 1,09 g/cm³ bei 25 °C verwendet. Der Flammpunkt liegt bei 199 °C.

Ungesättigte Polyester

Polyester-Polyole werden weniger oft als Polyether-Polyole für die Herstellung von Polyurethanen verwendet [6]. Die Herstellung erfolgt über eine Polykondensation zwischen Di- und Polycarbonsäuren mit mehrfachfunktionellen Alkoholen [2]. Charakteristisch für diese Moleküle ist die Ester-Struktur mit Ether- und Carbonylgruppe. Eine schematische Darstellung ist Abb. 2.13 zu entnehmen. Ihre Viskosität ist bei adäquater Kettenlänge im Vergleich zu Polyethern wesentlich höher. Die UV-Stabilität ist bei aliphatischen Polyestertypen besser als bei aromatischen, diese neigen unter UV-Einwirkung zur Vergilbung. Außerdem sind sie im Vergleich zu Polyether-Polyolen hydrolyseanfällig [2, 3, 6].

In Versuchen wird ein fast farbloses Polyester-Polyol in flüssiger Konsistenz untersucht. Die Dichte des Materials beträgt 1,05 g/cm³ bei 20 °C. Der Flammpunkt befindet sich bei 131 °C und die Zündtemperatur liegt bei etwa 345 °C.

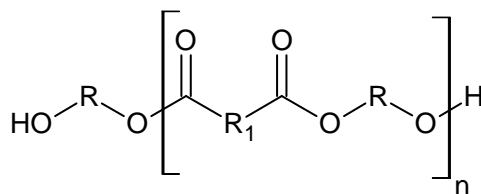


Abbildung 2.13.: Chemische Strukturformel eines Polyester-Polyols

Rizinusöl

Rizinusöl ist ein in der Natur vorkommendes Produkt. Es kann, wie in Abb. 2.14 dargestellt, als hydrophober Polyester angesehen werden [7]. Seine Funktionalität und Polarität nimmt in Richtung des Polyester-Polyols zu. Charakteristisch sind bei dieser Struktur die Ethergruppe in Verbindung mit der Carbonylgruppe. Das für Versuche verwendete Rizinusöl besitzt eine helle, gelblich grüne Farbe. Der Siedepunkt befindet sich bei Temperaturen größer 350 °C. Die Dichte des untersuchten Rizinusöls beträgt bei Raumtemperatur 0,96 g/cm³. Die Viskosität des Material liegt zwischen 950 mPas und 1 100 mPas. Der Flammpunkt liegt zwischen 255 °C und 300 °C.

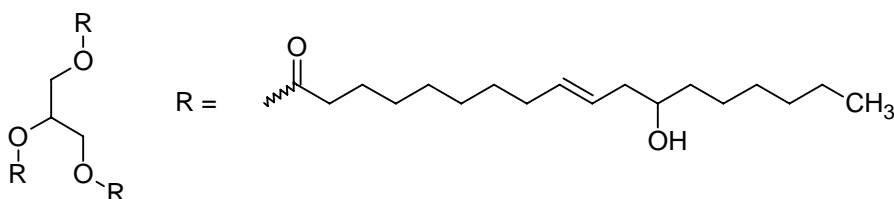


Abbildung 2.14.: Chemische Strukturformel Rizinusöl

Polycarbonatol

Polycarbonatpolyole sind Veresterungsprodukte. Aromatische Polycarbonate auf Basis von Bisphenol A zeigen eine schlechte Löslichkeit. Linear aliphatische Polycarbonatpolyole zeichnen sich durch eine niedrige Viskosität, Wetterbeständigkeit und Hydrolysestabilität aus [2]. Die chemische Struktur eines aliphatischen Polycarbonat-Diols ist in Abb. 2.15 skizziert.

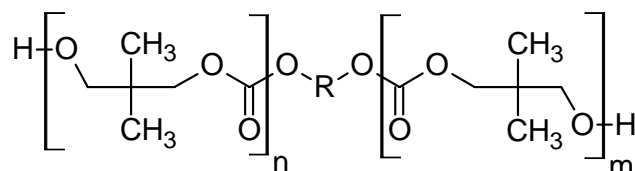


Abbildung 2.15.: Chemische Strukturformel eines aliphatischen Polycarbonat-Diols

Das für Versuche verwendete gelbliche, fast geruchslose Polycarbonatol besitzt eine lineare aliphatische Struktur. Die Dichte beträgt bei 20 °C 1,10 g/cm³. Zu sieden beginnt das Polycarbonatol bei Temperaturen größer als 300 °C. Es hat eine flüssige Konsistenz mit einer Viskosität von 16 500 mPas. Der Flammpunkt von Polycarbonatol ist bei etwa 224 °C.

Polycaprolacton

Polycaprolactone können in einer relativ engen Molmassenverteilung hergestellt werden. Sie sind Bausteine für hochwertige Polyurethane mit elastischen Eigenschaften [6]. Sie werden als Bausteine für hochmolekulare, lösungsmittelfreie Polyurethane eingesetzt. Die Zugabe von Festkörperfüllstoffen ist bei diesem Grundbaustein ebenso möglich. Die Vorteile dieses Grundbausteins sind dessen niedrige Viskosität und Flexibilität. Ein weiterer positiver Aspekt ist die Witterungsbeständigkeit [2].

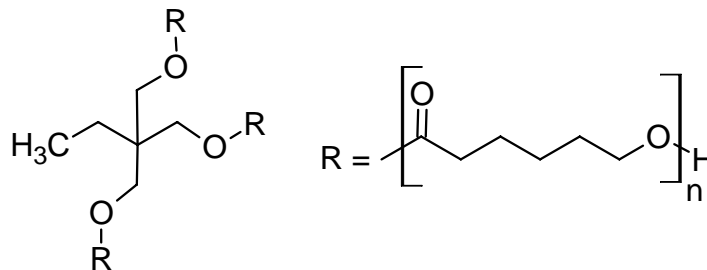


Abbildung 2.16.: Chemische Strukturformel eines Polycaprolacton-Triols

Das untersuchte Polycaprolacton besitzt eine flüssige Konsistenz und ist farblos. Der Flammpunkt liegt bei 250 °C.

Polybutadien

Butadien ist ein aliphatisches Molekül mit zwei endständigen Hydroxygruppen. Charakteristisch sind die in der Struktur vorkommenden Kohlenstoff-Doppelbindungen vgl. Abb. 2.17. Diese Doppelbindungen spielen bei der Vernetzung mittels Michael Addition eine Rolle [54, 55]. Zum Eigenschaftsprofil von Polybutadien zählen neben einer hohen Abriebsfestigkeit und einer hohen Elastizität auch eine sehr gute Flexibilität bei tiefen Temperaturen [40].

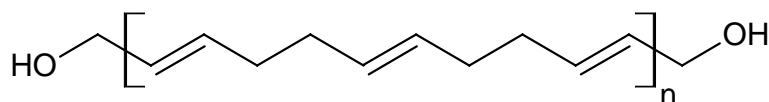


Abbildung 2.17.: Chemische Strukturformel Polybutadien

Das verwendete Polybutadien ist eine viskose, farblose Flüssigkeit. Ihr Flammpunkt liegt laut Datenblatt bei einer Temperatur von 200 °C. Die Dichte beträgt 0,90 g/cm³.

Polybutadien ist die Basis des in dieser Arbeit untersuchten Kohlenwasserstoffharzes.

2.5 Einfluss der chemischen Struktur auf das Absorptionsverhalten

Die chemischen Strukturen der Einzelkomponenten sind entscheidend für das Absorptionsverhalten eines Materials. Sowohl die Kettenlänge als auch die Anzahl und Art der funktionellen Gruppen beeinflussen das Verhalten im Mikrowellenfeld. Eigenschaften, wie die Elektronegativität der beteiligten Bindungspartner, der funktionellen Gruppen, aber auch der chemische Aufbau

der Substituenten an sich, tragen zum Absorptionsverhalten der Materialien bei. Wichtig ist dabei der volumetrische Anteil an polaren Gruppen.

2.5.1 Kovalente Bindungen

In der organischen Chemie gilt die kovalente Bindung, auch Atom- oder Elektronenpaarbindung genannt, als wichtigste Bindungsart. Anders als bei einer Ionenverbindung gibt nicht ein Reaktionspartner Elektronen ab während der andere diese aufnimmt. Bei der kovalenten Bindung erfolgt die Bindung zweier Nichtmetalle durch die Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare. Der Übergang von kovalenten zur Ionenbindung ist fließend, jede kovalente Bindung besitzt einen partiellen Ionencharakter, der maßgeblich von der Elektronegativität der Bindungspartner abhängt [56, 57]. Die einfache kovalente Bindung erfolgt durch Überlappung von je einem Elektronenorbital der beteiligten Atome. Das entstehende Elektronenpaar wird von beiden Atomen genutzt und vermittelt die Bindung zum Molekül [57–59].

Eine kovalente Bindung bildet sich zwischen Atomen mit ähnlicher oder gleicher Elektronegativität aus. Die ideale kovalente Bindung existiert nur bei Bindung des gleichen Elements [56]. Die Bindung ist, im Gegensatz zur Ionenbindung, gerichtet. Die Elektronendichte zwischen den Bindungspartnern ist erhöht [58]. Bei unterschiedlichen Atomen ist die Elektronenladung unsymmetrisch zwischen den Atomkernen verteilt, es handelt sich hierbei um eine polare kovalente Bindung [56, 58].

Die Anzahl der möglichen kovalenten Bindungen, an denen ein Atom zum Aufbau eines Moleküls beteiligt sein kann, ergibt sich aus der Summe der noch fehlenden Elektronen, bis das Atom Edelgaskonfiguration erreicht [56]. Wasserstoff H fehlt zur Edelgaskonfiguration ein Elektron. Sauerstoff O benötigt zwei, Stickstoff N drei und Kohlenstoff C vier Elektronen. Besitzen Atome zwei oder mehr gemeinsame Elektronenpaare so spricht man von Mehrfachbindungen [58].

2.5.2 Einfluss der Elektronegativitäten auf die Polarität kovalenter Bindungen

Nach Linus Pauling ist die Elektronegativität ein Maß für das Bestreben eines Atoms, die Elektronen in einem Molekül an sich zu ziehen [57]. Die Werte sind lediglich relative Werte, um quantitative Aussagen beim Vergleich verschiedener Bindungen und Elemente zu ermöglichen [56]. Die für diese Arbeit relevanten Elektronegativitäten sind Tab. 2.1 zu entnehmen [60].

Tabelle 2.1.: Elektronegativitätswerte relevanter Elemente

Element	Symbol	Elektronegativität χ
Wasserstoff	H	2,20
Kohlenstoff	C	2,55
Stickstoff	N	3,04
Sauerstoff	O	3,44

Die Polarität einer Bindung ist gleichbedeutend mit ihrem Ionencharakter und kann aus der Differenz $\Delta\chi$ der Elektronegativitäten der Bindungspartner nach Gl. 2.10 errechnet werden [40, 58].

$$\Delta\chi = \Delta EN = \chi_1 - \chi_2 \quad (2.10)$$

Je größer die Differenz der Elektronegativitäten ist, umso polarer ist die Bindung [40]. Chemische Bindungen lassen sich auf Grundlage der Elektronendifferenz untergliedern. Ist die Differenz kleiner 0,5, so handelt es sich um eine kovalente Bindung. Beträgt die Differenz 0,5 bis kleiner 1,5, so liegt eine polare kovalente Bindung vor. Die partiell negative Ladung befindet sich dann am Atom mit der größeren Elektronegativität. Verbindungen mit Elektronegativitätsdifferenzen zwischen 1,5 und kleiner 2,0 haben einen salzartigen Charakter. Ionenbindungen zeigen Elektronegativitäten größer 2,0 [58].

Bei kovalenten Bindungen mit Kohlenstoff hängt die Elektronegativität der Atome zusätzlich von deren Hybridisierung ab. Die Elektronegativität wächst in Abhängigkeit zur Hybridisierung folgendermaßen $sp^3 < sp^2 < sp$. Das liegt daran, dass ein sp -hybridisiertes Kohlenstoffatom stärker polarisiert als ein sp^2 -hybridisiertes. Aufgrund des höheren s-Charakters ist demzufolge ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom elektronegativer als ein sp^3 -hybridisiertes [59].

Die Hybridisierung hat Auswirkungen auf die Winkelstruktur der Verbindung. Wird ein s- und ein p-Orbital hybridisiert, so resultieren daraus zwei sp -Orbitale, die einen Bindungswinkel von 180° einschließen. Die Verbindung zeigt eine lineare Struktur. In gleicher Weise ist es auch möglich, dass zwei p-Orbitale mit dem s-Orbital hybridisiert werden. Der Winkel zwischen den Orbitalen beträgt jeweils 120° . Die räumliche Anordnung zeigt eine trigonal-planare Struktur. Findet die Hybridisierung zwischen allen drei p-Orbitalen und dem s-Orbital statt, so resultiert daraus eine tetraedrische Anordnung mit vier äquivalenten sp^3 -Orbitalen. Die Winkel zwischen den Orbitalen betragen jeweils $109,5^\circ$ [41].

Der s-Charakter der Hybridisierung nimmt mit dem prozentualen Anteil des s-Orbitals an der Hybridisierung ab. Ein Orbital liegt umso näher am Atomkern, je größer sein s-Charakter ist. Die Polarisierung zum Kohlenstoffatom ist in einer kovalenten Bindung mit sp -Orbital größer als im Falle einer sp^2 - oder sp^3 -Hybridisierung [41, 59].

3 Zielstellung und Versuchsablauf

Das Verarbeiten von vernetzenden Harzsystemen auf Polyurethan- und Kohlenwasserstoffbasis benötigt unter herkömmlichen Prozessbedingungen Zyklus- und Prozesszeiten von wenigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden. Damit verbunden sind ein hoher Zeit-, Energie- und Kostenaufwand. Das Aushärten z. B. im Ofen bedingt oftmals lange Aufheiz- und Abkühlphasen, welche die Gesamtprozessdauer zusätzlich verlängern. Aufgrund wechselnder Randbedingungen ist mit schwankenden Verarbeitungsbedingungen zu rechnen. Die Qualität der Materialien kann beeinträchtigt werden und Schwankungen aufweisen. Das Resultat ist eine höhere Ausschussrate besonders beim Anfahren des Prozesses. Ein weiterer Aspekt, der die Qualität der vernetzten Materialien beeinflusst, ist, dass der Temperatureintrag von der Oberfläche in das Materialvolumen erfolgt. Als Folge härtet das Harzsystem in oberflächennahen Bereichen zeitlich früher aus, während im Kern die Reaktion gegebenenfalls noch nicht initiiert ist. Das Resultat ist ein Temperatur- und Vernetzungsgradgradient im kompletten Materialvolumen. Es kann aufgrund von ungleichmäßigen Schwindungen zum Verzug im Material kommen.

Ziel der Arbeit ist es, ein mikrowellenbasiertes Aushärteverfahren auf die Verarbeitung von PUR-Vergussmassen anzupassen. Die Vorteile der Mikrowellenerwärmung werden hierzu in Kapitel 2.1 diskutiert. Die Möglichkeit eines zeit- und energieeffizienten Verfahrens zur industriellen Verarbeitung von Vergussmassen stellt aus wirtschaftlicher Sicht einen großen Vorteil dar. Durch die Einsparung von Aufheiz- und Abkühlphasen stünde ein verzögerungsfreies Onlineverfahren im Verarbeitungsprozess zur Verfügung.

Das Verhalten von vernetzenden Harzsystemen mit Mikrowellen ist an Epoxidharzen bereits vielfach untersucht und auch im Leichtbau ein angewendetes Verfahren [10, 11, 27, 30, 61]. Polyurethane besitzen wie Epoxidharze polare funktionelle Gruppen, die auf die Mikrowelle reagieren. Im Fall der Polyurethane sind dies Hydroxygruppen der Harzkomponente und Isocyanatgruppen der Härterkomponente, die gemeinsam die Urethangruppe bilden. Die Voraussetzungen für die Prozessierbarkeit mit dem Mikrowellenverfahren sind dadurch gegeben. Ergebnisse zeigen, dass auch diese Vergussmassen mit Mikrowellen verarbeitet werden können [10, 30], genaue Angaben zur Korrelation zwischen chemischer Zusammensetzung fehlen nach dem aktuellen Stand der Technik. Meist wird lediglich die generelle Prozessierbarkeit beschrieben. Ziel ist einen genauen Zusammenhang zwischen chemischen Strukturen und dem Absorptionsverhalten zu ermitteln, denn neben den Hydroxy- und Isocyanatgruppen sind in den Einzelkomponenten noch weitere Verbindungen vorhanden, die ebenfalls Mikrowellenenergie dissipieren können.

Die Feldverteilung in der Mikrowellenkammer ist bei einer statischen Konstruktion inhomogen. Es kommt aufgrund des Wellencharakters zur Ausbildung von Hot- und Cold-Spots. Unklar ist, was ein zu hoher Leistungseintrag im vernetzenden Material zur Folge hat. Der Einfluss der Mikrowelle auf den Vernetzungsprozess und die Ausbildung der Struktur sind zusätzlich zu untersuchen. Abhängigkeiten von variablen Prozessparameter wie Frequenz, Leistung und Einkopplungsintervall auf das Reaktionsverhalten sind festzustellen. Aus Versuchen kann zunächst eine generelle Prozessierbarkeit der Materialien erkannt und ermittelt werden, welche Potenziale für das Mikrowellen Verfahren in Bezug auf Zeit- und Energieersparnis existieren.

Kapitel 2	Stand der Technik
	<ul style="list-style-type: none"> • Mikrowellentechnik • Chemische Grundlagen und konventionelle Aushärtung der Vergussmassen
Kapitel 4	Analytik
	<ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung von Grenztemperaturen für den Verarbeitungsprozess (TGA Analyse) • Visualisierung des Vernetzungsprozesses – Korrelation mit chemischer Struktur (IR-Spektroskopie) • Messung der dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur und Vernetzungsgrad (Resonatormethode)
Kapitel 5	Praxisversuche
	<ul style="list-style-type: none"> • Verhalten der Grundpolymere und Einzelkomponenten im Mikrowellenfeld – Korrelation zu chemischen Verbindungen • Ermittlung der Abhängigkeiten von Prozessparametern: Frequenz, Leistung, Einkopplungsintervall, Vernetzung • Berechnung des wirksamen Leistungsanteils in der Materialprobe • Einfluss der Mikrowellenenergie auf die vernetzte Struktur
Kapitel 6 und 7	Simulation des Reaktionsverlaufs
	<ul style="list-style-type: none"> • Dynamische thermokinetische Simulation des Vernetzungsverhaltens in Abhängigkeit der Temperatur und Prognose auf weitere Temperaturen (DSC Analyse) • Dynamische Simulation auf Basis von Versuchsdaten • Statische Simulation der Ergebnisse auf Basis des Lambert-Beer'schen Gesetzes – Vergleich der Aushärtevarianten und des Reaktionsverlaufs

Abbildung 3.1.: Aufbau der Arbeit

Ziel der Arbeit ist die Analyse des Vernetzungsprozesses von Polyurethan- und Kohlenwasserstoffharzen unter Mikrowellen. Dazu zählt zum einen die Analyse der Einzelkomponenten sowie das Verhalten der Gemische zu untersuchen. Von Bedeutung sind auch die chemische Zusammensetzung der Materialien sowie der Ablauf der Vernetzungsreaktion unter Temperatur und unter Mikrowelleneinfluss. Aus analytischen Untersuchungen können Randbedingungen für den Prozess und die Praxisversuche abgeleitet werden. Die Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Vernetzungsgrad zeigen, ob sich daraus das Verhalten im Mikrowellenprozess abschätzen lässt.

Zusätzlich ist es für eine zukünftige Prozessoptimierung notwendig, die Abhängigkeiten der Prozessparameter mit Bezug auf materialspezifische Unterschiede zu ermitteln. Rückschlüsse auf das Verhalten der chemischen Struktur unter Mikrowelleneinfluss sind damit herzuleiten. Die untersuchten Prozessparameter sind die Leistung, die Frequenz und das Einkopplungsintervall der Mikrowelle.

Die Ergebnisse bilden die Basis für eine Prozess- und Materialoptimierung. Der Fokus wird hier auf das materialspezifische Verhalten gelegt. Sind die Zusammenhänge zwischen Temperaturentwicklung und Vernetzungsverhalten im Material in Abhängigkeit zu den gewählten Prozess-

parametern klar, können darauf aufbauend zukünftig Materialien formuliert werden, die gezielt an den Mikrowellenprozess angepasst sind.

Ein weiteres Teilziel der Arbeit ist die Definition von Randbedingungen für das Verfahren. Dazu zählt auch, auf Gefahren und Grenzen des Mikrowellenverfahrens hinzuweisen sowie auf Schwierigkeiten, die für einen industriellen Einsatz von Bedeutung sind.

Aus der Problemstellung und den Zielen leiten sich folgende wissenschaftliche Fragestellungen ab:

Für ein Prozessverständnis ist es wichtig zu erkennen, ob eine Korrelation zwischen dem chemischen Aufbau der Einzelkomponenten und dem Absorptionsverhalten existiert. Sofern dies vorhanden ist, sind Rückschlüsse auf die vorhandenen funktionellen Gruppen möglich.

Des Weiteren lässt sich anhand des Vernetzungsprozesses vermuten, dass das Ankopplungsverhalten an die Mikrowelle mit steigendem Vernetzungsgrad abnimmt und immer weniger freie polare Gruppen zur Absorption der Mikrowellenenergie vorhanden sind. Es ist zu prüfen, inwieweit dieser Effekt für die Vergussmassen eintritt und ob mit einer Temperaturerhöhung im Material auch nach abgeschlossener Vernetzung zu rechnen ist.

Nach dem einfachen Arrheniusansatz hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Prozesstemperatur ab. Die Frage, ob die Mikrowelle zum einen nur Temperatur im Material initiiert oder auch Veränderungen der vernetzten Struktur zur Folge hat ist zu klären. Im Falle von Hot-Spot-Bildungen ist punktuell mit sehr hohen Temperaturen zu rechnen. Inwieweit die Materialien dadurch verändert werden und welche Fehler dabei auftreten ist ein weiterer Aspekt.

Mit Hilfe analytischer Verfahren wird der Vernetzungsprozess abgebildet und somit eine Vergleichsmöglichkeit für verschiedenen Aushärtevarianten erarbeitet.

Im Folgenden werden der Aufbau der Arbeit sowie die technischen Voraussetzungen aufgeführt. Abb. 3.1 gibt ein Überblick über die Themenschwerpunkte. Die Arbeit kann in drei Blöcke untergliedert werden, diese sind: Analytik, Praxisversuche und Simulation. Die Hintergründe und Ziele der jeweiligen Schwerpunkte werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels beschrieben.

3.1 Verwendete Mikrowellenanlage und Materialien

Die Versuche werden an vier Gießharzen auf Polyurethan- und Kohlenwasserstoffbasis durchgeführt. Die Praxisversuche erfolgen in einer Mikrowellenanlage, die auf einer statischen Einkopplungsvariante aufgebaut ist. Sowohl die Materialien als auch die Anlagentechnik werden im Folgenden beschrieben.

3.1.1 Technischer Aufbau der Mikrowellenanlage

Der Aufbau der verwendeten Mikrowellenanlage ist in Abb. 3.2 schematisch skizziert. Die Anlage arbeitet mit den ISM-Frequenzen 2,45 GHz und 5,8 GHz. In der Darstellung ist die Einkopplung einer Frequenz zu sehen. Für die zweite Frequenz ist der gleiche Aufbau mit den entsprechenden Hohlleiterstrukturen und Abmessungen notwendig [13].

In den Magnetrons wird die Mikrowellenenergie mit der entsprechenden Frequenz generiert, in eine angepasste Hohlleitergeometrie eingekoppelt und darüber in die Mikrowellenkammer geführt [13]. Die maximalen Leistungen, die das 2,45 GHz und 5,8 GHz Magnetron bereitstellen können, betragen 1,5 kW bzw. 0,6 kW. Die Einkopplung in die Applikationskammer erfolgt bei der verwendeten Anlage über Antennen. Reflexionen entstehen durch Wellenreflexionen im System und durch Nichtabsorption der Mikrowellenenergie im Material.

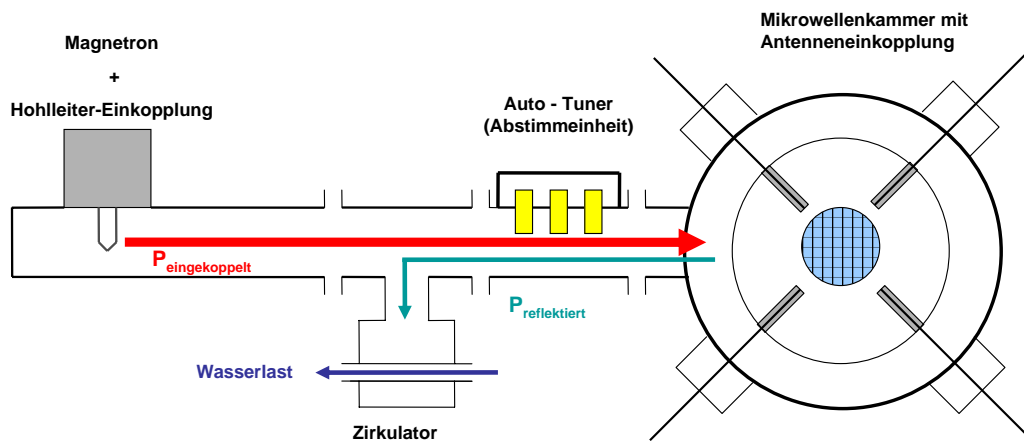


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Mikrowellenanlage

Um den bestmöglichen Wirkungsgrad zu erreichen, wird die rücklaufende Leistung aus der Kammer mit Hilfe des eingebauten Auto-Tuners minimiert. Über den Auto-Tuner wird die reflektierte und eingekoppelte Leistung gemessen. Die Auto-Tuner-Einheit verfügt über drei Abtaststifte, mit denen es möglich ist, die Leistung in der Kammer entsprechend der Einstellung konstant zu halten. Dazwischen ist ein Zirkulator, der sicherstellt, dass überschüssige reflektierte Energie nicht zurück an das Magnetron fließen kann. Diese wird statt dessen über eine Wasserlast abgeführt.

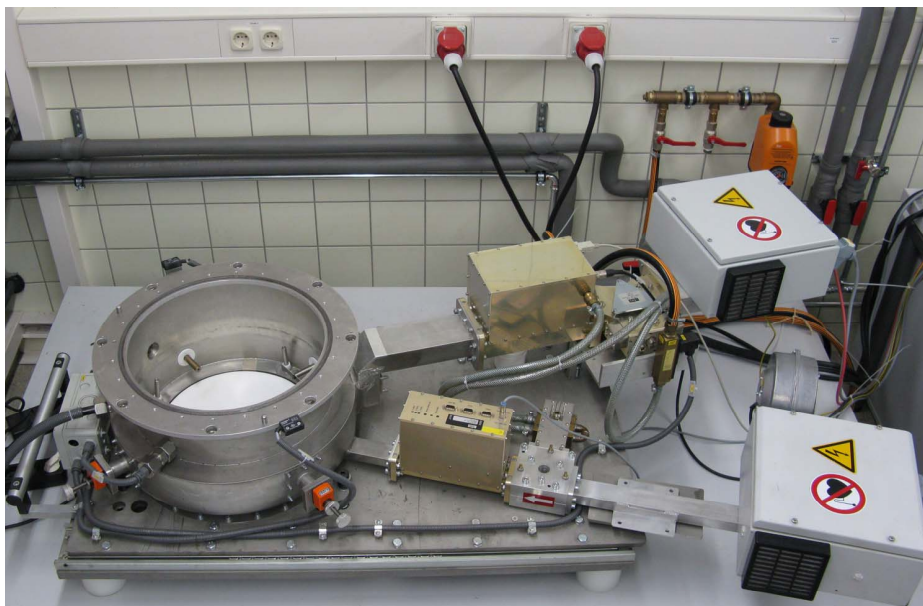


Abbildung 3.3.: Mikrowellenanlage mit Antenneneinkopplung

In Abb. 3.3 ist die verwendete Mikrowellenanlage abgebildet. Bei diesem Aufbau erfolgt Einkopplung der Mikrowellenfrequenz 5,8 GHz über die Komponente des Magnetfeldes. Die Frequenz 2,45 GHz wird über das Elektrische Feld in die Kammer eingebracht. Die Mikrowellenenergie wird über jeweils vier Antennen eingekoppelt.

Bei der beschriebenen Variante handelt es sich um einen statischen Aufbau. Der Ausprägung von Hot- und Cold-Spots kann trotz Antennenkonfigurationen und Variationen der Antennenspitzen nicht entgegengewirkt werden.

Der Einbau eines Drehtellers ermöglicht es, das Feld in der Kammer zumindest gemittelt über die Zeit partiell zu homogenisieren. Für die Verarbeitung großvolumiger und großflächiger Proben ist die vorhandene Anlagenvariante ungeeignet. Es sind hierfür Konzepte mit Durchlaufvariationen in Kombination mit etwaiger Bauteilrotation einzusetzen [21–23].

Die Kammer hat einen Innendurchmesser von 42 cm und eine Höhe von etwa 30 cm. Die in der Kammer aushärtbaren Bauteile sind aufgrund der Feldverteilung in ihrer Geometrie beschränkt. Damit die Unabhängigkeit von der Feldverteilung gewährleistet ist, wird ein Materialvolumen von etwa 9 ml für die Praxisversuche gewählt. Über dieses Materialvolumen kann sichergestellt werden, dass die Feldstärke ausreichend homogen ist.

3.1.2 Verwendete Vergussmassen

Für die Untersuchungen werden drei Polyurethan- und ein Kohlenwasserstoffharz verwendet. Bei diesen Harzen handelt es sich um bereits industriell genutzte Systeme bestehend aus einem 2-Komponenten-System mit einer Harz- und einer Härterkomponente. Die Verwendung dieser Materialien zeigt die Praxisnähe der Untersuchungen. Der Einfluss von Zusatzstoffen in herkömmlich genutzten Formulierungen kann mit beurteilt werden. Die Ergebnisse zeigen, wie die Formulierungen vom Verhalten der Grundpolymere abweichen. In Abb. 3.4 sind Proben der verwendeten Vergussmassen, abgefüllt in Keramiktiegeln, dargestellt.



Abbildung 3.4.: Materialproben: Guronic, Rapid P1T, Wepuran, Rapid FY15

Das Mischen der Komponenten erfolgt mit Hilfe eines *SpeedMixer™ DAC 250 SP* der Firma *Hauschild*. Durch das Einbringen von Rotationsenergie ist es möglich, ein homogenes Gefüge der beiden Komponenten zu erhalten. Das Anmischen im Mixer verhindert das Einschließen von Luft, die das später vernetzte Materialgefüge und dessen Eigenschaften beeinträchtigen könnte. Ebenso wichtig ist es, die hydrophilen Komponenten vor Luftfeuchtigkeit zu schützen, um zusätzliches Aufschäumen der Probe zu verhindern. Im weiteren Verlauf werden die einzelnen Vergussmassen detailliert beschrieben.

Die Vergussmasse Wepuran VU 4452, im Folgenden Wepuran genannt, ist eine auf Polyester- und Polyetherbasis formulierte Vergussmasse. Sie ist frei von halogen- und antimonhaltigen Flammschutzmitteln und zählt mit ihrer Temperaturbeständigkeit von 120 °C im ausgehärteten Zustand zur Isolierstoffklasse E nach DIN EN 60085 [62].

Aufgrund ihrer guten Temperaturbeständigkeit und der geringen Wärmeentwicklung während der Vernetzung kommt dieses Material als Verguss- und Einbettmaterial für hochwertige, stoßempfindliche Elektronikbauteile, Sensoren und Temperaturfühler zum Einsatz. Des Weiteren wird sie zum Abdichten und Einbetten von Kleintrafos, Kabeln und Kabelverschlüssen verwendet.

Die exakte Zusammensetzung der Harzkomponente ist nicht bekannt. Zusätzlich zu Polyether- und Polyesteranteilen ist noch ein Anteil von ca. 60 % des Flammschutzmittels Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ der Harzkomponente beigemischt. Weitere Bestandteile laut Sicherheitsdatenblatt sind Bisphenol-A-Epichlorhydrinharze zu 0,5–1 % und Triphenylphosphat mit einem Anteil von weniger als 0,5 %.

Die Härterkomponente ist ein polymeres Diphenylmethandiisocyanat (PMDI) und besitzt aufgrund der enthaltenen Benzolringe eine aromatische Struktur. Die Monomere dieser Struktur sind nicht toxisch, sodass sie auch in diesem monomeren Zustand benutzt werden könnten. Ein Grund, weshalb eine polymere Struktur gewählt wird, ist, dass der Schmelzpunkt der Monomere bei lediglich 42 °C liegt. Durch eine Polymerisierung wird die Komponente niedriger viskos und lässt sich einfacher verarbeiten. Ein zweiter Aspekt ist, dass im Gesamtsystem eine vernetzte Struktur zu erzielen ist. Dafür sind mindestens dreifach funktionelle Strukturen notwendig, die mit der Polymerisierung erreicht werden. Der Aufbau der Härterkomponente sowie dessen Vernetzung mit einem Polyester und Polyether sind Abb. 3.5 zu entnehmen.

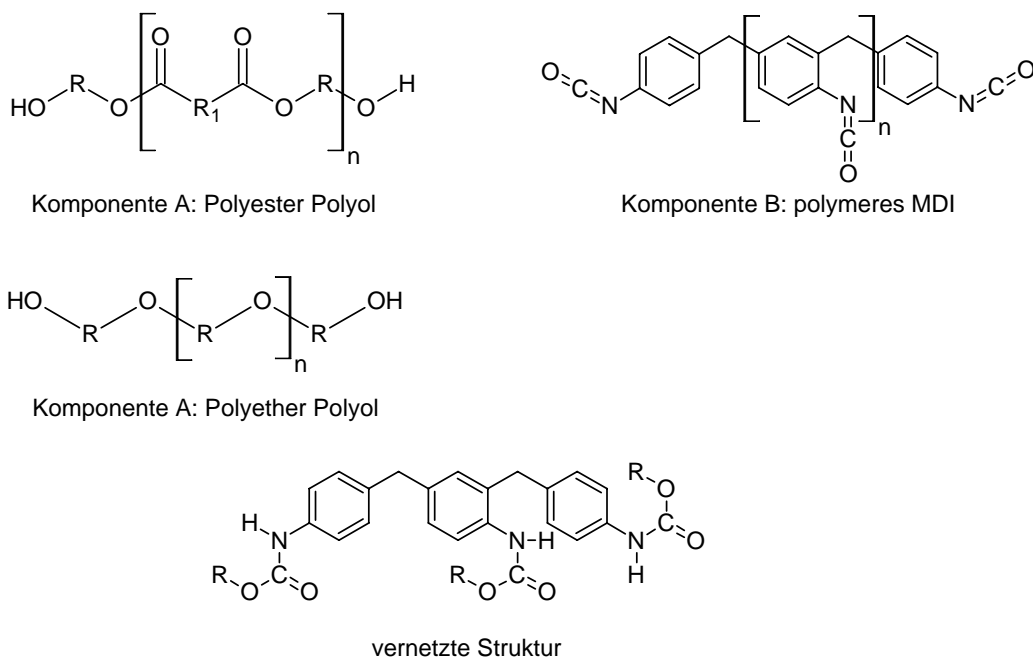


Abbildung 3.5.: Rapid FY15 und Wepuran Komponenten und Vernetzung

Die für den Vernetzungsprozess verantwortlichen funktionellen Gruppen sind auf der Harzseite die Hydroxygruppe und auf der Härterseite die Isocyanatgruppe.

Das Mischungsverhältnis, mit welchem Harz und Härter zusammengeführt werden, ist im Datenblatt mit 4:1 angegeben. Die Tropfzeit der Mischung bei 20 °C ist mit 80 min beziffert. Die Aushärtung der Masse ist nach 2,5 h bei 80 °C abgeschlossen, unter Raumtemperatur erfolgt sie innerhalb von 24 h.

Rapid FY 15

Die Harzkomponente der braunen Vergussmasse Rapid FY 15 basiert laut Datenblatt ebenfalls auf der Verwendung von Polyester- und Polyether-Polyolen. Der Komponente ist ein Flamm- schutzmittel zugesetzt. Dabei handelt es sich um roten Phosphor, der mikroverkapselt, stabilisiert in einer Suspension aus Rizinusöl vorliegt.

Der Härter ist ein polymeres Diphenylmethandiisocyanat (PMDI) mit einer aromatischen Struktur. Es ist von einer ähnlichen chemischen Struktur des Wepuran-Härters auszugehen. Der Vernetzungsprozess ähnelt dem des Wepuran und ist deshalb nicht gesondert dargestellt (vgl. Abb. 3.5).

Das Mischungsverhältnis der Vergussmasse Rapid FY15 beträgt 100:11,2. Die Vernetzung beginnt bei diesem Material bereits bei Raumtemperatur und dauert etwa 3 h. Durch Temperaturzufuhr von 80 °C kann der Prozess auf 20 min verkürzt werden.

Die Vergussmasse hat einen Einsatztemperaturbereich von - 40 °C bis 140 °C, die Glasübergangstemperatur beträgt etwa - 65 °C. Eingesetzt wird diese Vergussmasse zum Schutz von Elektronikbauteilen vor Stößen, Vibration und sonstigen Einflüssen, wie Feuchtigkeit oder Temperatur. Aufgrund ihres großen Einsatztemperaturbereichs bleibt sie auch bei Kälte flexibel und hat den Vorteil, bei zu hohen Temperaturen selbst zu verlöschen.

Rapid P1T

Die Vergussmasse Rapid P1T besitzt eine weißlich transluzente Farbe. Luft einschlüsse und farbliche Veränderungen im Innern des Materials lassen sich leicht erkennen. Die Harzkomponente dieses Gießharzes ist auf Polyester formuliert. Flamm- schutzmittel sind in dieser Vergussmasse nicht enthalten, der Vernetzungsprozess wird demzufolge dadurch nicht beeinträchtigt.

Die Härterkomponente ist ein Hexamethylendiisocyanat-Oligomer. Da dessen Monomerstruktur toxisch ist, wird sie in Form eines trimetrischen Hexamethylendiisocyanats verwendet (vgl. Abb. 3.6)[63]. Eine der beiden Isocyanatgruppen des Hexamethylendiisocyanat-Monomers ist in einer Ringstruktur verkappt und trägt zur Vernetzung des Gießharzes nicht bei [45]. Die Ringstruktur ist stabil gegenüber thermischem Einfluss. Erst Temperaturen weit über 200 °C können diese Struktur zersetzen [6]. Die Funktionalität der Härterkomponente ist meist dreiwertig, allerdings treten in Härtergemischen auch zweiwertige und einwertige Formen auf. Die trimere Struktur ist die stabilste Form. Dimere sind leichter zersetzbar. Trotz der Toxizität können Anteile der Monomere nicht ausgeschlossen werden. Laut Sicherheitsdatenblatt beträgt ihr Anteil maximal 0,2 %.

Das Mischungsverhältnis zwischen Harz- und Härterkomponente beträgt 100:19. Die Vernetzung findet laut Datenblatt nur unter Temperaturzufuhr statt. Bei 80 °C benötigt die Masse etwa 1 h. Der Vernetzungsprozess zwischen Polyester und einem HDI ist in Abb. 3.6 schematisch dargestellt.

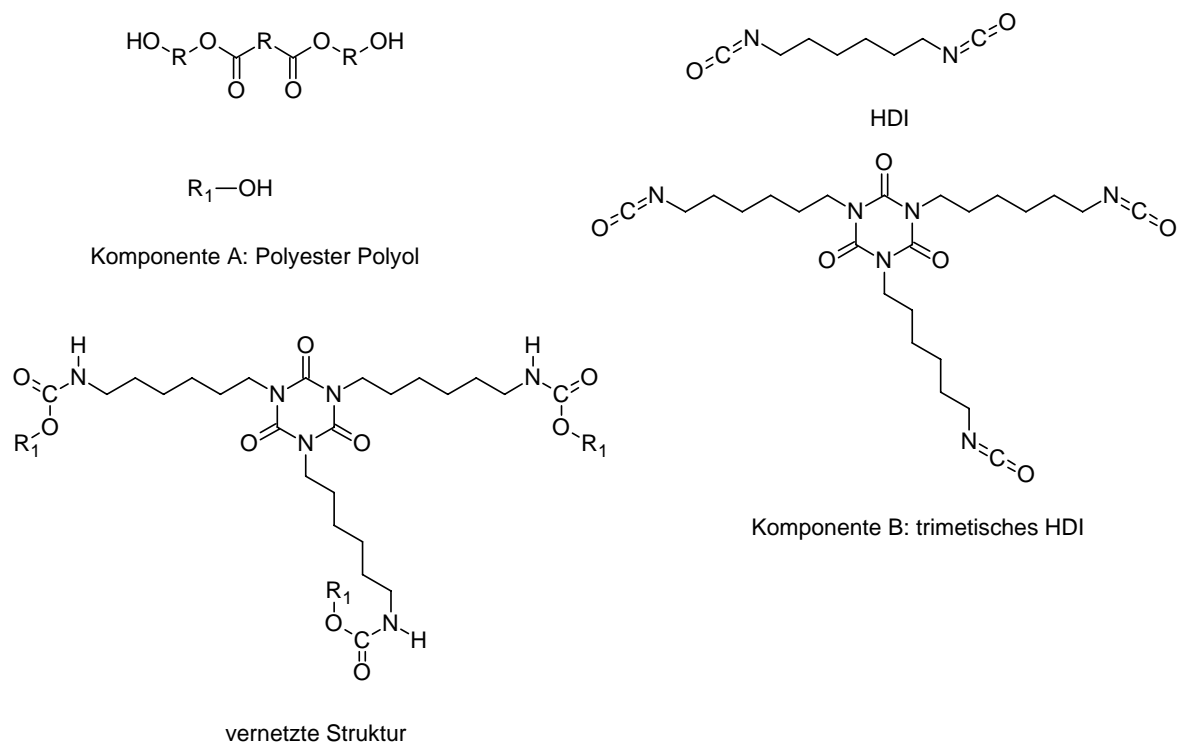


Abbildung 3.6.: Rapid P1T Komponenten und Vernetzung

Im vernetzten Zustand liegt die Glasübergangstemperatur bei etwa -40°C , der Einsatzbereich des Rapid P1T erstreckt sich von -40°C bis 150°C . Durch den weiten Temperatureinsatzbereich ist sie für Anwendungen unter extremen Bedingungen besonders geeignet.

Guronic C-500

Die hellgelbliche, ebenfalls transluzente, Vergussmasse Guronic C-500, im Folgenden Guronic genannt, ist eine Vergussmasse, die frei von Isocyanaten ist. Sie zählt aufgrund ihrer chemischen Struktur nicht zu den Polyurethanen. Sie hat eine klebrige Oberflächenstruktur und besitzt daher gute Hafteigenschaften auf verschiedensten Materialien.

Die Harzkomponente ist ein Polybutadienderivat. Die Monomere dieser Komponente sind mit einer Molmasse von $1\,000\text{ kg/mol}$ – $3\,000\text{ kg/mol}$ relativ groß und damit fast schon den Oligomeren zuzuordnen. Sie besitzen eine aliphatische Struktur mit Kohlenstoff-Doppelbindungen und Hydroxyendgruppen.

Das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten beträgt 1:1. Der volumetrische Anteil der für die Vernetzung relevanten Gruppen muss in der Härterkomponente gleich jener der Harzkomponente sein. Die Härterkomponente besitzt ebenfalls eine aliphatische Struktur mit Kohlenstoff-Doppelbindungen. Die Besonderheit der Härterkomponente ist ein aufgepfropftes Anhydrid der Bernsteinsäure. Dieser gesättigte Fünfring ist an die Grundstruktur der Härterkomponente gebunden. Die Vernetzung dieser Struktur erfolgt ohne Wärmeeintrag. Durch die Anlagerung der Hydroxygruppe der Harzkomponente an den Anhydridring wird der Ring gespalten. Über die zwei Enden erfolgt die Vernetzung in Form einer entstehenden Esterstruktur und Carboxylgruppe. Dargestellt ist dies in Abb. 3.7. Die Carboxylgruppen sind für die guten Hafteigenschaften dieser Vergussmasse verantwortlich.



3.2 Analytische Methoden und ihre Untersuchungsziele

Ein weiterer Schwerpunkt der analytischen Untersuchung ist die Darstellungsmöglichkeit des Vernetzungsprozesses. Ziel ist es, Unterschiede und Veränderungen der Vernetzungsreaktion abzubilden. Als eine Möglichkeit erweist sich der Einsatz der Infrarotspektroskopie.

3.2.1 Thermogravimetrische Analyse zur Ermittlung von Grenztemperaturen des Verarbeitungsprozesses

Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen liegt darin zu analysieren, ab welcher Temperatur sich die Einzelkomponenten und die unvernetzten Gemische gewichtsmäßig verändern. Eine Gewichtsreduktion deutet in erster Linie auf Verdampfen oder Zersetzen von Material sowie

den Ablauf chemischer Reaktionen hin [51, 64]. Die verflüchtigten Bestandteile stehen für die Vernetzungsreaktion nicht zur Verfügung. Veränderungen der vernetzten Struktur oder kein Vernetzen des Materials sind die Folge. Zur Optimierung ist es wichtig, dass diese Temperaturen während der Prozessführung nicht überschritten werden.

Während der Analyse wird in Abhängigkeit von Temperatur die Massenänderung einer Materialprobe mit einer Messgenauigkeit von 0,001 mg aufgenommen [51]. Die Untersuchungen finden wie in der Mikrowelle unter Luftatmosphäre statt. Die TG-Analysen werden mit standardisierter synthetischer Luft durchgeführt. Die Untersuchungen finden in einer *TGA NETZSCH TG 209 F1 IRIS* gemäß DIN EN ISO 11358 [65] statt.

Proben der Einzelkomponenten und der Gemische werden mit einem Gewicht zwischen 10 mg und 60 mg dosiert und mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Keramiktiegel auf 450 °C erhitzt. Von Interesse ist der für den Mikrowellenprozess relevante Temperaturbereich zwischen 25 °C und 200 °C [2].

3.2.2 Infrarotspektroskopie (IR)-Spektroskopie zur Visualisierung der chemischen Struktur

Mit der IR-Spektroskopie kann die Zusammensetzung organischer Materialien analysiert werden [66, 67]. Veränderungen des Spektrums geben Rückschlüsse auf eine Veränderung der Struktur, wie sie bei der Vernetzung der Harzsysteme auftritt. Ziel dieser Untersuchungen ist zu erkennen, wie sich das charakterisierende IR-Spektrum eines Materials während der Vernetzung ändert. Typische Veränderungen können sowohl die Ausprägung einer Bande oder die Abnahme einer Bande sein, aber auch leichte Veränderungen zu einer höheren oder niedrigeren Wellenzahl ist möglich. Proben können dabei sowohl in der Durchstrahl- als auch mittels ATR- (Attenuated Total Reflection) Methode untersucht werden [66–68]. Die Analyse sehr dünner Schichten oder transparenter Materialien erfolgt mittels Durchstrahlmethode. Die Analyse von Flüssigkeiten, wie die Einzelkomponenten der Harze oder die unvernetzten Harzsysteme, kann ebenfalls mit dieser Methode durchgeführt werden. Dabei wird eine dünne Schicht auf ein Trägerfenster aus Natriumchlorid aufgetragen und darauf ausgehärtet. Die kontinuierliche Messung über den Vernetzungsprozess ermöglicht dessen Visualisierung und erlaubt Rückschlüsse auf Verbindungen, die am Vernetzungsprozess beteiligt sind.

Die Ergebnisse der Analyse stellen einen Bezug zwischen chemischer Struktur und Ankopplungsvermögen an die Mikrowelle her. Zu jedem Aushärtestadium kann ermittelt werden, welche polaren Gruppen auf die Mikrowelle ansprechen können und welche nicht. Aufgrund der zeitlichen Aufzeichnung der Vernetzungsreaktion lässt sich ermitteln, welche Gruppen sich während des Vernetzungsprozesses ändern. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie lässt sich bei gezielter Probenpräparation zudem quantitativ der Vernetzungsprozess und -grad der Proben bestimmen.

Für die IR-Analyse wird ein IR-Spektroskop *Thermo Scientific Nicolet 6 000* verwendet.

3.2.3 Resonatormethode zur Messung der dielektrischen Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften sind ein Maß für das Absorptionsverhalten der Materialien. Die Messung dieser in Abhängigkeit von Temperatur und Vernetzungsgrad ist ein wichtiger Aspekt für die Verarbeitung.

Die Untersuchungen der dielektrischen Werte von Grundbausteinen und Einzelkomponenten werden mittels Resonatormethode, beschrieben in [69, 70], durchgeführt.

Ein mit Material gefülltes Quarzglasrohr wird in eine auf 2,45 GHz abgestimmte Resonatormesszelle geführt. Mit Hilfe eines Netzwerkanalysators ZVB8 der Firma RHODE&SCHWARZ werden die Resonanzfrequenz f_{res} des Systems und der Gütefaktor Q , der ein Maß für die Dämpfung des Systems ist, aufgezeichnet. Das eingefüllte Material verändert diese beiden Kenngrößen des Systems. Über die Veränderungen der beiden Werte ist mit Hilfe eines *MatLab*-Programms die Permittivität des Materials bei der entsprechenden Frequenz bestimmbar. Die Messungen bei 5,8 GHz erfolgen in einer speziell auf diese Frequenz abgestimmten Messzelle auf gleicher Weise.

Die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften von Einzelkomponenten und Grundpolymeren erfolgt für beide Frequenzen zunächst bei Raumtemperatur, um einen Vergleich des Absorptionsverhaltens bei beiden Mikrowellenfrequenzen zu erhalten. Jeder Messwert basiert auf einer Mittelwertbildung von insgesamt 32 Einzelmessungen mit einer Abtastrate von 100 Hz. Auftretende Schwankungen werden durch diese Mittelwertbildung reduziert.

Im zweiten Schritt wird die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften sowohl der Grundbausteine als auch der Harz- und Härterkomponenten bei 2,45 GHz aufgenommen. Ziel der Analyse ist die Ermittlung der dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur. Unterschiede zwischen der Harz- und Härterkomponente sind für den Vernetzungsprozess entscheidend und müssen bei zukünftigen Prozessoptimierungen berücksichtigt werden. Ein mit Material gefülltes Quarzglasrohr wird im Ofen auf 120 °C erwärmt. Danach kühlt es innerhalb der Resonatormesszelle ab. In Temperaturabständen von 5 °C – 10 °C werden jeweils die aktuellen Werte aufgenommen. Um Schwankungen aufgrund der Abkühlung gering zu halten, wird eine erhöhte Abtastrate von 100 kHz eingestellt. Die Mittelwertbildung erfolgt über 32 Werte. Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades werden an Proben, die unter Raumtemperatur aushärten und an Proben, die im Ofen bei 80 °C aushärten, gemessen. Die Messung erfolgt bei 2,45 GHz. Die unvernetzten Gemische werden nach dem Anrühren in ein Quarzglasrohr gefüllt und in diesem ausgehärtet. Die Messungen erfolgen im Intervall von 5 min, bei der Vergussmasse Guronic aufgrund der längeren Gesamtaushärtezeit in Zeitabständen von 15 min.

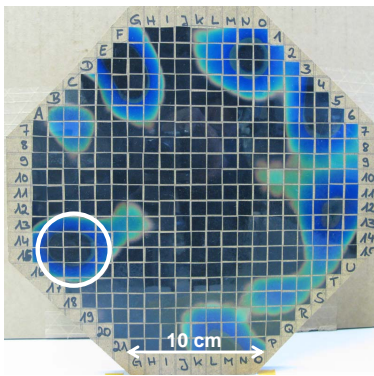
3.3 Temperaturentwicklung im Materialvolumen durch Mikrowellenabsorption

Die Praxisversuche in der Mikrowelle dienen dazu, das Absorptionsverhalten der Grundpolyole, der Einzelkomponenten und der Gemische in Abhängigkeit von Prozessparametern zu analysieren.

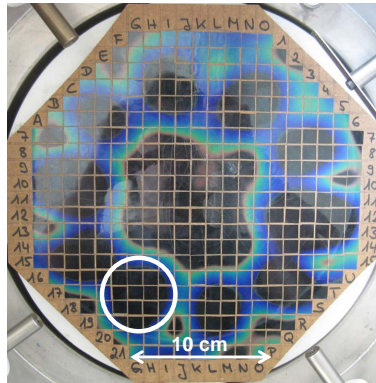
Die Versuche mit Grundbausteinen und Einzelkomponenten haben ihren Schwerpunkt in der Ermittlung einer Korrelation zwischen Ankopplungsverhalten und chemischer Struktur der Materialien. Der Vergleich der Grundbausteine untereinander sowie der Vergleich von Harz- und Härterkomponenten geben Aufschluss über den Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Temperaturentwicklung in einem konstanten Materialvolumen.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen an den Gemischen ist die Analyse der Prozessparameter. Die Einflüsse von Frequenz, Leistung und Einkopplungsintervall werden für alle vier Gießharze ermittelt.

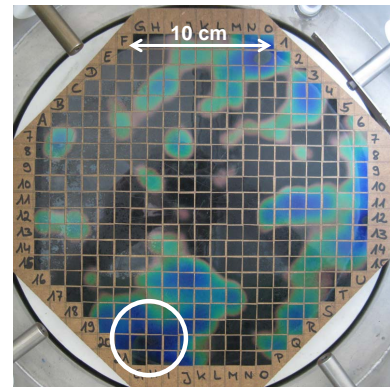
Die Positionierung der Probe ist von der jeweiligen Feldverteilung in der Kammer abhängig. Einen Vergleich der Probenpositionen zeigen Abb. 3.8a bis Abb. 3.8c. Zu sehen sind MDF-Holzplatten, die mit Elementen aus Flüssigkristallfolie bestückt sind. Diese zeigen mittels Farbumschlag die qualitative Feldverteilung im Spektrum von 35 °C – 40 °C an.



a) 2,45 GHz Einzelkomponenten und Grundpolyole



b) 2,45 GHz Gemische (Prozessparameter)



c) 5,8 GHz alle Versuche

Abbildung 3.8.: Feldverteilung bei 2,45 GHz und 5,8 GHz sowie Position der Proben

Die Materialproben werden gezielt in Hot-Spot-Positionen positioniert, um einen maximalen Absorptionseffekt im Material zu erzeugen. Die Positionen sind in Abb. 3.8 jeweils markiert. Verwendet wird ein Keramiktiegel, gefüllt mit ca. 9 ml des zu untersuchenden Materials. Um Wechselwirkungen auszuschließen, wird jeweils nur eine Materialprobe pro Messung untersucht. Die Keramiktiegel erwärmen sich aufgrund ihrer Eigenschaften nur geringfügig und beeinträchtigen die Temperaturentwicklung im Material nicht. Die Materialtemperatur wird mit einem Infrarotthermometer *IT-330* der Firma *OPTRON* aufgenommen.

3.3.1 Temperaturentwicklung in den Einzelkomponenten und Grundbausteinen

Die Analyse der Temperaturentwicklung im Materialvolumen von Grundbausteinen und Einzelkomponenten erfolgt bei einer eingekoppelten Gesamtleistung von 300 W. In Intervallen von 15 s wird die Temperatur der Materialprobe aufgezeichnet.

Die Proben werden jeweils 15 s mit Mikrowellenleistung beaufschlagt, danach wird die Anlage geöffnet und die maximale Materialtemperatur gemessen. Die Probe gibt während der Temperaturmessung Wärme an die Umgebung ab und kühlt sich entsprechend ab. Die jeweiligen Temperaturen sind daher keine Angabe für eine dauerhafte Mikrowelleneinkopplung in das Material, sondern unterliegen zusätzlich den Abkühlphasen.

In Abb. 3.9 ist der Messablauf und die Probenpositionierung dargestellt. Es sind die Einkopplungsintervalle der Mikrowelle sowie die Messintervalle zu sehen. Für die Auswertung wird lediglich die reine Mikrowelleneinkopplung betrachtet. Die grau unterlegten Bereiche werden bei der Darstellung der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Die Messpunkte sind in der Abb. 3.9 (li.) markiert.

Erreichen die Proben Temperaturwerte größer 160 °C – 180 °C, wird die Prüfung vorzeitig abgebrochen, um Materialzersetzung und starke Verflüchtigung von Bestandteilen zu vermeiden. Von jedem Material werden drei Messreihen aufgenommen. Durch eine Mittelwertbildung werden Streuungen ausgeglichen. Die Streuungen betragen etwa ± 6 °C.

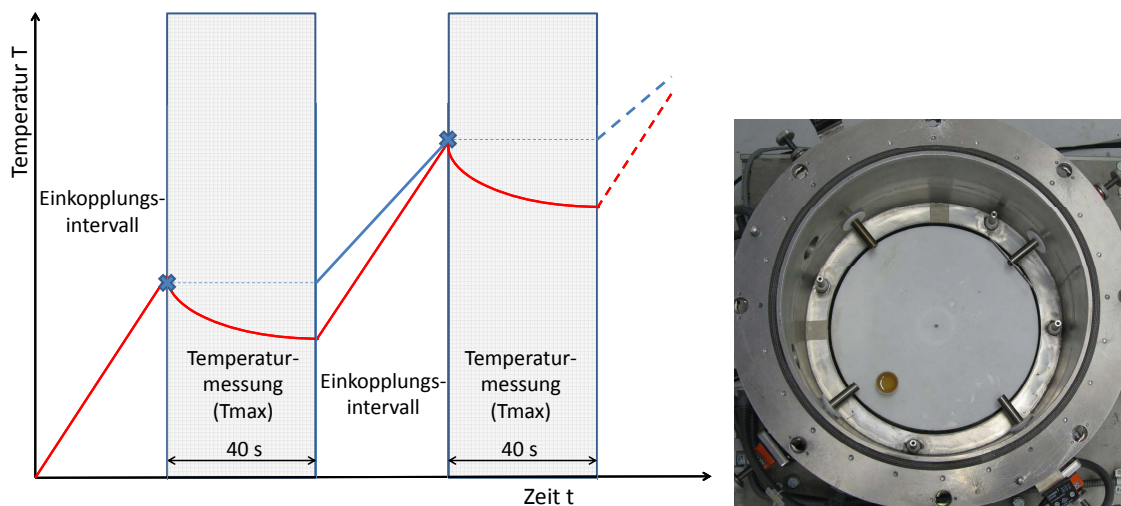


Abbildung 3.9.: Messablauf – Mikrowelleneinkopplung / Temperaturmessung und Positionierung der Proben in der Mikrowellenkammer

3.3.2 Analyse der Prozessparameter anhand von Temperaturentwicklung in den Harzgemischen

Zur Analyse der Prozessparameter werden in gleicher Weise die Proben der Gemische untersucht. Die Positionierung erfolgt ebenfalls in einer Hot-Spot-Position und ist Abb. 3.8b und Abb. 3.8c zu entnehmen. Variiert werden die Parameter Mikrowellenfrequenz, die Leistung und das Einkopplungsintervall. Die eingestellten Leistungsstufen sind für jedes Gemisch in Tab. 3.1 angegeben. Unterschiede der gewählten Leistungsstufen sind damit begründet, dass die Gießharze Guronic und Rapid FY15 träger auf die Mikrowelleneinkopplung reagieren, daher sind bei diesen Vergussmassen höhere Leistungsstufen einsetzbar.

Tabelle 3.1.: Gewählte Leistungsstufen bei 2,45 GHz und 5,8 GHz

Material	Frequenz [GHz]	Leistung [W]				
Guronic	2,45	300	500	600	750	1 000
Guronic	5,80	150	300	500		
Rapid FY15	2,45	300	500	600	750	1 000
Rapid FY15	5,80	150	300	500		
Rapid P1T	2,45	150	300	500	600	750
Rapid P1T	5,80	150	300	500		
Wepuran	2,45	150	300	500	600	750
Wepuran	5,80	150	300	500		

3.4 Bestimmung der in der Probe eingekoppelten Leistung

Die angegebenen Leistungen sind jeweils Gesamtleistungen, die in die Mikrowellenkammer eingekoppelt werden. Die Materialprobe absorbiert lediglich einen bestimmten Anteil dieser Leistung. Die tatsächliche eingekoppelte Leistung wird mit Hilfe der Definition der spezifischen

Wärme berechnet. Dabei wird nach Gl. 3.1 die Wärmemenge Q bestimmt, die für einen Temperaturanstieg ΔT der Masse m mit der spezifischen Wärmekapazität c_p benötigt wird [29].

$$Q = C \cdot \Delta T = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (3.1)$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (3.2)$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik in Gl. 3.2 ist dies mit der eingebrachten Leistung der Mikrowelle in die Probe gleichzusetzen [71]. Für die Berechnung wird lediglich das erste Einkopplungsintervall und dessen Temperaturdifferenz verwendet, um Änderungen der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad auszuschließen (vgl. Abb. 3.10, grau hinterlegt). Dargestellt sind die gemessene Temperaturkurve und der dazugehörige Umsatzgrad. Die Änderung der inneren Energie U ist im für die Berechnungen relevanten Zeit- und Temperaturbereich vernachlässigbar. Veränderungen der chemischen Struktur durch Vernetzung sind, wie abgebildet, zu Beginn der Messungen noch nicht vorhanden. Auf dieser Basis ergibt sich der Zusammenhang in Gl. 3.3, mit dem die Leistung berechnet werden kann, die notwendig ist, um die Probe innerhalb der Zeit Δt zu erwärmen [72].

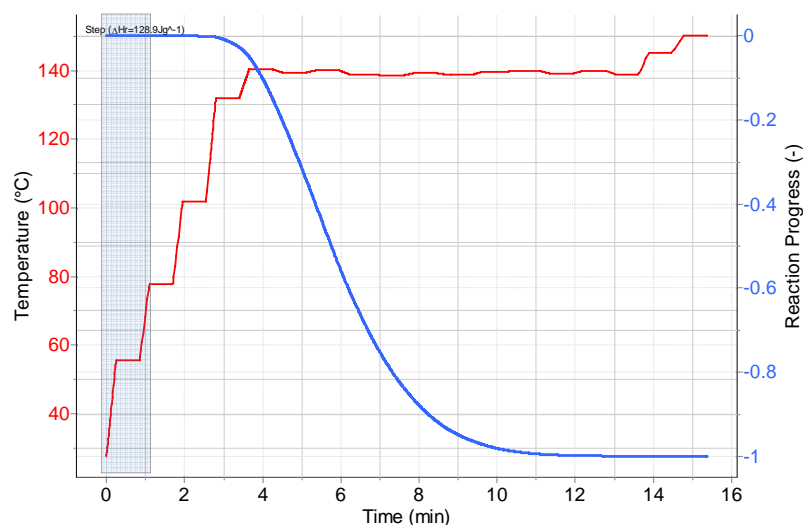


Abbildung 3.10.: Vernetzungsreaktion und Temperaturprofil am Beispiel Wepuran

$$P = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (3.3)$$

Die materialspezifischen Wärmekapazitäten der Grundpolymere, der Einzelkomponenten und der Gemische sind entscheidend, um die tatsächlich in den Proben umgesetzten Leistungen zu berechnen. Diese werden mittels Saphirmethode in der Differential Scanning Calorimetry bestimmt, beschrieben in [73]. Als Justierprobe dient eine Saphirscheibe mit einer festen Masse und einer spezifischen Wärmekapazität von 3,42 kJ/kgK. Die Funktionsweise der DSC-Methode wird im Anschluss beschrieben.

3.4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Analyse

Bei der DSC-Analyse wird eine Materialprobe in einem Aluminiumtiegel erwärmt. Dies erfolgt in Anlehnung an DIN EN ISO 11357 [74]. Die Unterschiede der zugeführten und abgeführten Energie im Vergleich zu einem leeren Referenztiegel geben Aufschluss über die energetischen Zusammenhänge im Material. Aussagen bezüglich Endo- und Exothermie der ablaufenden Reaktion sind mit dieser Analyse möglich [51]. Mit der DSC sind sowohl dynamische als auch isotherme Prüfungen möglich.

Messungen können unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Das Einwaagegewicht der Proben beträgt 20 mg–30 mg. Die dynamischen Messungen zur Bestimmung der Wärmekapazitäten werden in einer *METTLER TOLEDO HP 1 DSC* durchgeführt, alle anderen DSC-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit finden in einer *PerkinElmer PYRIS 1 DSC* statt.

3.5 Dynamische Simulation des Vernetzungsprozesses

Generell ist die Vernetzungsreaktion der untersuchten Vergussmassen als identisch anzusehen. Unterschiede resultieren aus der chemischen Struktur und bewirken Differenzen in den resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese Differenzen können mittels DSC Analyse veranschaulicht werden.

Die Durchführung isothermer Vernetzungsversuche in der DSC ermöglicht die Ermittlung der Gesamtreaktionsdauer unter Einfluss fester Temperaturwerte. Ein Vergleich der Messkurven zeigt Zeitpotenziale auf, die mit einer erhöhten Prozesstemperatur erreichbar sind.

Die ermittelten Daten geben Aufschluss über reaktionskinetische Zusammenhänge während der Vernetzungsreaktion und deren Abhängigkeiten von der Temperatur. Diese Datenbasis kann für eine dynamische Simulation der Vernetzungsreaktion herangezogen werden. Mit dieser Simulation können Vorhersagen für weitere Temperaturen angestellt werden. Ebenso sind Aussagen zum Vernetzungsgrad und Reaktionsfortschritt einer Probe möglich. In erster Näherung kann das zeitliche Optimierungspotenzial abgeschätzt werden.

Neben der Vorhersage für weitere Temperaturen sind mit der dynamischen Simulation die Daten aus den Praxisversuchen der Gemische zu korrelieren. Auf Basis der ermittelten Temperaturentwicklung im Materialvolumen sind Aussagen zum jeweiligen Reaktionsfortschritt und Umsatzgrad möglich. Abhängigkeiten von einzelnen Prozessparametern können damit ebenfalls veranschaulicht werden.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe der thermokinetischen Simulationssoftware *Thermokinetics* der Firma AKTS. Eine Grundvoraussetzung der Anwendung ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzung im untersuchten Bereich als Funktion der Temperatur abgebildet werden kann. Die Beschreibung der auftretenden Mechanismen erfolgt mit Hilfe des einfachen Arrheniusansatzes.

3.5.1 Das Arrhenius-Gesetz

Das Arrhenius-Gesetz beschreibt den Zusammenhang für chemische Reaktionen an Gasen. Dabei ist definiert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Temperatur abhängt. Die Reaktions-

geschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur in einem exponentiellen Verhältnis an. Den Zusammenhang beschreibt Gl. 3.4 bzw. in logarithmischer Darstellung Gl. 3.5 [43, 56].

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.5)$$

Die Linearität erlaubt für die betreffenden Reaktionen eine Interpolation auf beliebige Temperaturen innerhalb eines Temperaturbereichs [56].

In der Arrhenius-Gleichung bestehen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k , der Aktivierungsenergie E_a und der Temperatur T zwei Zusammenhänge [41]:

1. Mit ansteigender Aktivierungsenergie E_a nimmt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ab. Das Resultat ist eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit.
2. Die Zunahme der Temperatur T bewirkt im Gegensatz eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und somit ein schnelleres Vernetzen des Materials.

Die Summe der ablaufenden Prozesse ist komplex und abhängig von der inneren Energie, Geometriefaktoren und Bewegungsenergien. Das Arrhenius-Gesetz vereinfacht ablaufende Prozesse und beschreibt die Gesamtenergie vom Edukt zum Produkt. Die Aktivierungsenergie nach Arrhenius setzt voraus, dass der Reaktionsablauf einstufig ist oder ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt existiert, der die Reaktion dominiert [56, 75]

Die Vernetzung der untersuchten Vergussmassen basiert auf einer Polyadditionsreaktion. Es handelt sich um einen einstufigen Prozess, sodass das Arrhenius-Gesetz als gültig angenommen werden kann. Es ist damit eine qualitative Aussage zur Temperaturabhängigkeit des Vernetzungsprozesses durchführbar [76].

3.5.2 Isotherme thermokinetische Analyse mittels Simulation

Mit der DSC-Analyse lassen sich die dynamischen Vorgänge der Vernetzungsreaktion abbilden, die Messungen bilden die Datenbasis der Auswertung und Simulation.

Die Analyse setzt die Rohdaten eines Reaktionsprozesses unter mindestens drei verschiedenen Messbedingungen voraus. Für die Analyse werden für jedes Harzsystem acht isotherme Messungen unter verschiedenen Messbedingungen durchgeführt. Die Temperaturen liegen zwischen 60 °C und 130 °C. Die Messzeiten werden auf Basis der Datenblattwerte, wie in Tab. 3.2 aufgeführt, festgelegt. Sie werden so gewählt, dass die Vernetzung mit großer Wahrscheinlichkeit abgeschlossen ist.

Die Beschreibung der kinetischen Vernetzungscharakteristik erfolgt nach einem erweiterten Arrheniusansatz (vgl. Gl. 3.6). Dieser definiert die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Reaktionsrate durch eine zusätzliche Umsatzfunktion $f(\alpha)$. Die für $f(\alpha)$ möglichen Reaktionsfunktionen sind in der verwendeten Software hinterlegt [77–80].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) f(\alpha) \quad (3.6)$$

Tabelle 3.2.: Parameter der isothermen DSC-Messung

Isotherme Messung [°C]	Wepuran Zeit [h]	Guronic Zeit [h]	Rapid FY15 Zeit [h]	Rapid P1T Zeit [h]
60	24	48	4	10
70	18	24	2,5	5
75	12	18	1,5	4
80	4	12	1	2
90	2,5	12	1	2
100	2,5	8	1	2
120	2,5	8	1	2
130	2,5	8	1	2

Jedem Punkt der Reaktionskurve kann ein Umsatzgrad α zugeordnet werden. Diese Abwandlung der Arrheniusgleichung wird Isoumsatzmethode genannt. Die Reaktionsrate ($d\alpha/dt$) zu einem bestimmten Umsatzgrad α hängt lediglich von der Temperatur ab. Ein isotherm gemessener Datensatz beschreibt dann einen Zusammenhang zwischen dem spezifischen Umsatz und der dafür benötigten Zeit bei einem festen Temperaturwert.

Der differentielle Ansatz der Isoumsatzmethode wird Friedman-Analyse genannt, siehe Gl. 3.7. Er beschreibt einen logarithmischen Zusammenhang zwischen der Umsatzrate als einer Funktion der reziproken thermodynamischen Temperatur zu einem bestimmten Umsatzgrad.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A(\alpha)) - \frac{E(\alpha)}{RT(t)} + \ln(f(\alpha)) \quad (3.7)$$

Jedem Umsatzgrad kann bei konstanter Umsatzfunktion eine Gerade mit der Steigung $m = -\frac{E}{R}$ zugeordnet werden. Die Anwendbarkeit für wenig komplexe Reaktionen, wie sie für die Vernetzung der Vergussmassen ablaufen, ist beschrieben in [81, 82]. Mit diesem Ansatz sind Vorhersagen für verschiedene Temperaturbereiche und -profile durchführbar.

Thermokinetische Analyse

Die Analyse der reaktionskinetischen Zusammenhänge auf Basis der DSC-Messungen nach der Isoumsatzmethode ergibt für die untersuchten Vergussmassen einen zeitabhängigen Verlauf der Reaktionsrate und des Reaktionsumsatzes. Zusätzlich wird ausgehend davon ein Verlauf der Aktivierungsenergie über dem Reaktionsumsatz ermittelt. Die thermokinetischen Analysen ermöglichen es, über den Temperaturbereich der Messungen hinaus eine Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit zu prognostizieren.

Im ersten Schritt wird dies für isotherme Bedingungen berechnet. Ziel ist ein Verständnis für das theoretische Potenzial der Zeitverkürzung des Vernetzungsprozesses zu erhalten.

Im zweiten Schritt werden die Ergebnisse der experimentell in der Mikrowelle ausgehärteten Proben mit dieser Simulationsbasis verknüpft. Die Simulation der Reaktionsumsätze und Reaktionsraten der Praxisversuche können dann miteinander verglichen werden. Die Gegenüberstellung ermöglicht es, Parameterabhängigkeiten und Einflussfaktoren zu ermitteln.

3.6 Simulation mittels Lambert-Beer'schen-Gesetzes

Die Vernetzungsreaktion kann mittels IR-Spektroskopie visualisiert werden (vgl. Kapitel 3.2.2). Veränderungen des charakterisierenden Spektrums zeigen Änderungen der Struktur auf. Auf Basis dieser Veränderungen ist es möglich, zusätzlich zur dynamischen Simulation eine statische Simulation des Vernetzungsprozesses durchzuführen, die unterschiedliche Aushärtevarianten untereinander vergleichbar macht. Die Grundlage bildet das Lambert-Beer'sche-Gesetz, mit welchem die Veränderungen einzelner Banden quantifiziert und für vergleichende Analysen benutzt werden.

3.6.1 Grundlagen des Lambert-Beer'schen- Gesetzes

Jede Stoffeigenschaft, die eindeutig mit der Konzentration einer Substanz zusammenhängt, kann Grundlage einer quantitativen Analyse mittels IR-Spektroskopie sein [67, 68]. Basis dieser Analyse ist das Intensitätsverhältnis der IR-Strahlung einer bestimmten Wellenlänge vor und nach dem Durchgang durch das Material. Den genauen Zusammenhang beschreibt das Lambert-Beer'sche-Gesetz mit Gl. 3.8 zur Berechnung der Intensität an einer bestimmten Stelle im Material [67].

$$I = I_0 e^{-al} \quad (3.8)$$

Die Überleitung in den dekadischen Bereich nach Gl. 3.9 beschreibt [67]. Bei dieser Darstellung ist c die Konzentration, a der davon unabhängige dekadische Absorptionskoeffizient und b die Schichtdicke.

Zur Vereinfachung wird die Absorbanz A eingeführt (vgl. Gl.3.10) [40, 67, 83].

$$I = I_0 \cdot 10^{-a \cdot b \cdot c} \quad (3.9)$$

$$A \equiv -\log(I/I_0) = a \cdot b \cdot c \quad (3.10)$$

Ist die Schichtdicke einer Probe nicht eindeutig bestimmbar, ergibt sich die Möglichkeit der Auswertung über relative Absorbanzwerte [83]. Dazu wird die Absorption einer Bande mit der Bande einer definierten Standardsubstanz ins Verhältnis A/A_{St} gesetzt. Die Absorption A_{St} der Standardsubstanz sollte lediglich von der Schichtdicke abhängig sein. Das Verhältnis ist somit von der durchstrahlten Schichtdicke b unabhängig [83].

Die Zugabe von Standardsubstanzen zu den vernetzenden Harzsystemen kann den Aushärteprozess beeinträchtigen und die Aussagekraft der Ergebnisse beeinflussen. Auf dieser Grundlage ist es schwierig mit Standardsubstanzen zu arbeiten. Stattdessen werden im Fall der Harzsysteme Banden des IR-Spektrums als Standardabsorbanz verwendet. Als Standardabsorbanz bzw. Normierungsbande eignen sich Verbindungen der Harz- und Härterkomponente, die nicht am Vernetzungsprozess beteiligt sind. Wichtig ist, dass die Bande eindeutig im Spektrum ermittelt werden kann. Sie sollte möglichst freistehend sein und nicht von anderen Banden überlagert werden. Zusätzlich ist für die Reduzierung von Ungenauigkeiten wichtig, dass die Bande eine vergleichsweise hohe Absorption aufweist [67]. Auf die Extinktionswerte dieser Bande werden die anderen Banden des Spektrums normiert.

3.6.2 Statische Analyse des Vernetzungsprozesses mittels IR-Spektroskopie

Ziel der Messungen ist eine Abbildung der zeitlichen Veränderungen der IR-Spektren zur Verfolgung der Vernetzungsreaktionen. Damit werden die Aushärtevarianten untereinander vergleichbar und der Reaktionsablauf nachvollziehbar. Unterschiede der Vernetzungsreaktionen können bei der Auswertung abgeleitet werden. Als Anhaltspunkte werden die Messkurven der Ofen- und Raumtemperaturvernetzung verwendet.

Die Untersuchungen geben zusätzlich Aufschluss darüber, ob die Mikrowelle Veränderungen der chemischen Struktur initiiert. Sollte die Mikrowelle die Vernetzungsreaktion beeinflussen und Veränderungen des Systems bewirken, wird dies anhand der Analyse mittels IR-Spektroskopie sichtbar.

Die Datenbasis sind IR-Spektren, ermittelt zu verschiedenen Stadien der Vernetzung. Die IR-Untersuchungen finden im Durchstrahlverfahren statt. Eine dünne, transluzente Schicht wird hierfür auf ein Natriumchlorid-Fenster aufgetragen und darauf ausgehärtet.

Proben werden im Ofen, bei Raumtemperatur und in der Mikrowelle vernetzt und während der Aushärtereaktion analysiert. Die Mikrowellenproben werden bei 2,45 GHz und 5,8 GHz mit jeweils 300 W verarbeitet.

3.6.3 Korrelation mit der Shore 00 Härte

Die Messung der Härte nach Shore wird in Anlehnung an ASTM D2240 im Messbereich Shore 00 durchgeführt [84]. Unvernetztes Material wird in einer Keramikschaale unter Raumtemperatur, im Ofen bei 80 °C und in der Mikrowelle ausgehärtet. Während der Vernetzung wird die Shorehärte der Materialproben in regelmäßigen Abständen gemessen.

Die Shoremessung nach Shore 00 wird für gelartige und sehr weiche Elastomere verwendet. Sie eignet sich zur Darstellung des steigenden Vernetzungsgrades während der Vernetzungsreaktion. Selbst in frühen Phasen der Vernetzung sind Unterschiede der Shorehärte aufzunehmen. Die Veränderungen der Werte stehen in Korrelation mit dem Vernetzungsgrad. Die Messung im frühen Stadium der Vernetzung erfolgt mit Hilfe einer mikrowellenfesten Folie. Streuungen treten verstärkt im Anfangsstadium der Vernetzung auf. Zum Ausgleich dieser werden pro Messpunkt fünf Messwerte aufgenommen. Gegen Ende der Vernetzung sind die Streuungen der Shore 00-Werte mit ± 1 geringer.



4 Analyse der Materialien und des Vernetzungsprozesses

Für eine Prozess- und Materialoptimierung ist es wichtig, das Verhalten der Materialien zu kennen. Das Eigenschaftsprofil der Einzelkomponenten und deren Verhalten im Gemisch sind dabei von Bedeutung.

Die folgenden analytischen Untersuchungen helfen dabei, Randbedingungen für die anschließenden Praxisversuche festzulegen. Die Ermittlung von maximalen Prozesstemperaturen und die Messung der dielektrischen Eigenschaften geben zusätzliche Erkenntnisse. Aufbauend auf diesen Ergebnissen können die Praxisversuche in der Mikrowellenanlage geplant werden.

Neben den Materialeigenschaften und Prozessparametern ist die Abbildung der Vernetzungsreaktion für einen Vergleich der unterschiedlichen Aushärtevarianten wichtig. Die IR-Spektroskopie liefert dafür eine gute Basis, mit ihr können zusätzlich Veränderungen der vorhandenen chemischen Verbindungen nachvollzogen werden, was eine Visualisierung der Aushärtung ermöglicht.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen vorgestellt.

4.1 Thermogravimetrische Untersuchungen der Gießharze

Ziel der thermogravimetrischen Untersuchungen ist die Ermittlung der maximalen Prozesstemperatur. Die Frage ist, auf welche Temperatur das Gemisch in der Mikrowelle maximal erwärmt werden darf, ohne mit einer Degradation des vernetzten Materials rechnen zu müssen. Die Versuche in der TGA werden bis zu einer Temperatur von 450 °C ausgeführt, um einen Überblick über ablaufende Reaktionen zu erhalten. Die Proben werden nicht bis zu ihrer vollständigen Zersetzung analysiert.

Bei allen Materialien tritt ein ein- bzw. mehrstufiger Zersetzungsprozess auf. Für die Vernetzung der Materialien ist eine ganzheitliche Betrachtung der Zersetzung nicht von Bedeutung. Die Auswertung findet lediglich an der ersten Reaktionsstufe statt, darauf folgende Reaktionsstufen werden vernachlässigt. Zur Bestimmung der Onset-Temperaturen wird die Software *Thermokinetics* der Firma AKTS verwendet. Dabei wird das Ausgangsgewicht der Probe auf 100 mg normiert, um einen prozentualen Masseverlust darzustellen. Aufgetragen ist der Masseverlust mit negativem Vorzeichen.

Die Ermittlung der Starttemperatur der Reaktionsstufe erfolgt mittels Anlegen von Tangenten an das aufgezeichnete Messsignal. Eine Tangente wird im Bereich niedriger Temperaturen an das TG-Signal und eine zweite Tangente an die erste Reaktionsstufe gelegt. Der Schnittpunkt der beiden Tangenten bestimmt die Onset-Temperatur der Reaktionstufe und wird entsprechend gekennzeichnet.

Die Ergebnisse der TGA Untersuchungen in Abb. 4.1 zeigen, dass die Harzkomponente der Vergussmasse Wepuran bereits bei niedrigen Temperaturen beginnt an Gewicht zu verlieren. Es ist von leicht flüchtigen Bestandteilen auszugehen, die für die spätere vernetzte Vergussmasse nicht weiter von Bedeutung sind. Die Massenabnahme beginnt im Temperaturbereich von etwa 80 °C, so dass von Feuchtigkeit ausgegangen werden kann, die während der Aufheizphase entweicht. Dafür spricht, dass es sich bei dem Harz um ein Gemisch aus Polyester und Polyether mit hydrophoben Eigenschaften handelt. Mit steigenden Temperaturen nimmt der Masseverlust der Harzkomponente zu. Es bildet sich eine deutliche Reaktionsstufe ab.

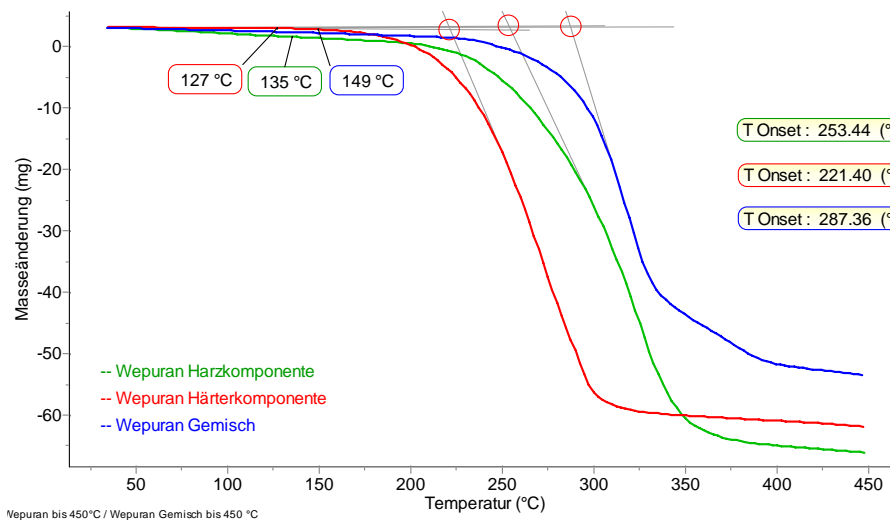


Abbildung 4.1.: TGA Untersuchungen Wepuran bis 450 °C

Die Härterkomponente der Vergussmasse Wepuran zeigt ab etwa 125 °C einen beginnenden Masseverlust, auch hier treten leicht flüchtige Bestandteile, wie monomeres MDI, aus der Probenmasse aus.

Die Kurve des Gemisches zeigt einen ähnlichen Verlauf im niedrigen Temperaturbereich bis etwa 100 °C. Ab dieser Temperaturgrenze fällt der Masseverlust des Gemischs immer schwächer aus. Es ist davon auszugehen, dass der Reaktionsprozess im Gemisch bereits startet, Bestandteile miteinander reagieren und dadurch gebunden werden. Die Netzstruktur erschwert das Austreten von flüchtigen Bestandteilen zusätzlich.

Die Onset-Temperatur der ersten Zersetzungsstufe ist bei der Härterkomponente mit etwa 220 °C am niedrigsten. Die Onset-Temperatur des Harzes liegt bei etwa 250 °C. Die Kurvenverläufe zeigen, dass sich das Gemisch träger verhält als die Einzelkomponenten. Die Onset-Temperatur der ersten Reaktionsstufe verschiebt sich bei dem Gemisch in einen höheren Temperaturbereich. Die ermittelte Onset-Temperatur beträgt 290 °C.

Dennoch sollte für den Prozess die geringste Temperatur des Reaktionsbeginns einer Komponente als Grenze angesetzt werden, um den Verlust einer Komponente durch Verdunsten oder Zersetzung zu verhindern. Es ergibt sich daher aufgrund der Härterkomponente eine Grenztemperatur für den Prozess von etwa 130 °C, vgl. Abb. 4.1, damit eine vollständige Vernetzung stattfinden kann.

Rapid FY15

Die Ergebnisse der TG-Analyse der Vergussmasse Rapid FY15 zeigt Abb. 4.2. Bereits bei verhältnismäßig geringen Temperaturen von etwa 130 °C beginnt ein deutlicher Masseverlust der Härterkomponente. Im Temperaturbereich bis 300 °C sind annähernd 50 % der Ausgangsmasse in einen gasförmigen Zustand übergegangen. Da es sich bei der Härterkomponente ebenfalls um ein PMDI handelt, treten ähnliche Masseverlustwerte wie bei der Vergussmasse Wepuran auf.

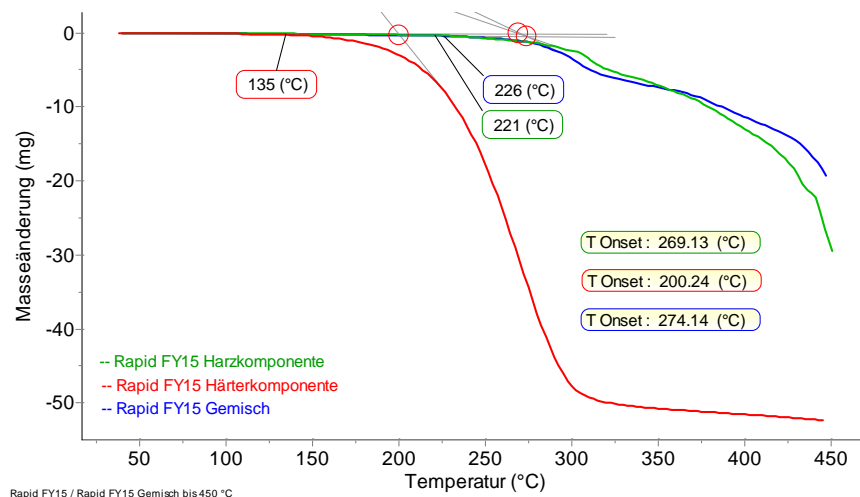


Abbildung 4.2.: TGA Untersuchungen Rapid FY15 bis 450 °C

Das Gemisch zeigt im Temperaturbereich bis 220 °C keinerlei Reaktionsmechanismen. Die Reaktion des Gemisches wird von den Eigenschaften der Harzkomponente dominiert.

Die Onset-Temperatur der ersten Reaktionsstufe der Härterkomponente beträgt etwa 200 °C. Die Temperaturempfindlichkeit sowohl der Harzkomponente als auch die des Gemisches liegen in einem höheren Temperaturbereich. Die Onset-Temperaturen der Reaktionen sind nahezu identisch. Der Abbau der Harzkomponente besitzt eine Onset-Temperatur von 270 °C, der des Gemisches liegt bei etwa 274 °C.

Die Grenztemperatur zur Optimierung des Vernetzungsprozesses sollte bei dieser Vergussmasse im Temperaturbereich der beginnenden Reaktion der Härterkomponente angesetzt werden. Die Grenztemperatur wird daher ebenfalls auf 130 °C festgelegt.

Rapid P1T

Die thermogravimetrischen Untersuchungen des Gießharzes Rapid P1T zeigen, dass die Harzkomponente bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen einen geringen, jedoch kontinuierlichen Masseverlust aufweist (vgl. Abb. 4.3). Markant wird der Abfall ab Temperaturen größer 160 °C. Bei dieser Vergussmasse ist der Masseverlust der Harzkomponente in Relation am deutlichsten. Bis zur Endtemperatur von 450 °C verliert die Komponente etwa 90 % des Ausgangsgewichts.

Die Härterkomponente beginnt ab Temperaturen größer 144 °C an Masse zu verlieren, das Gemisch erst ab Temperaturen größer 250 °C. Die Verzögerung des Abbaumechanismus kann auch bei diesem Material mit der einsetzenden Vernetzung erklärt werden.

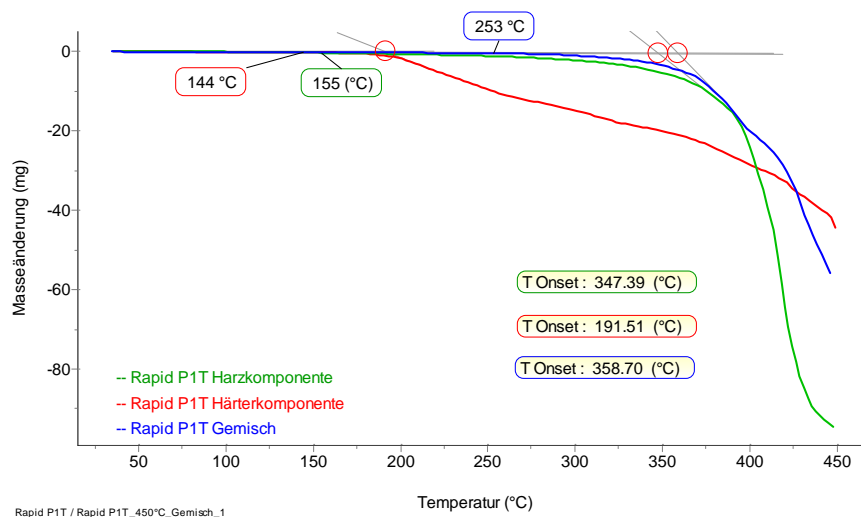


Abbildung 4.3.: TGA Untersuchungen Rapid P1T bis 450 °C

Die Onset-Temperatur der Harzkomponente und des Gesamtsystems liegen bei 350 °C bzw. 360 °C. Für die festzulegende Grenztemperatur ist die startende Reaktion der Einzelkomponenten entscheidend. Prozesstechnisch sollte eine Temperatur von 140 °C nicht überschritten werden.

Guronic

Das Kohlenwasserstoffharz Guronic zeigt bei den thermogravimetrischen Untersuchungen, zu sehen in Abb. 4.4, Besonderheiten.

Die Harzkomponente ist bis etwa 240 °C stabil und zeigt einen leichten Masseverlust. Bei etwa 375 °C besitzt die Kurve einen reproduzierbaren Sprung. Die Probe verliert dabei etwa 10 % ihrer Ausgangsmasse. Bis zum Ende der Messung hat sie insgesamt 33 % ihrer Ausgangsmasse verloren.

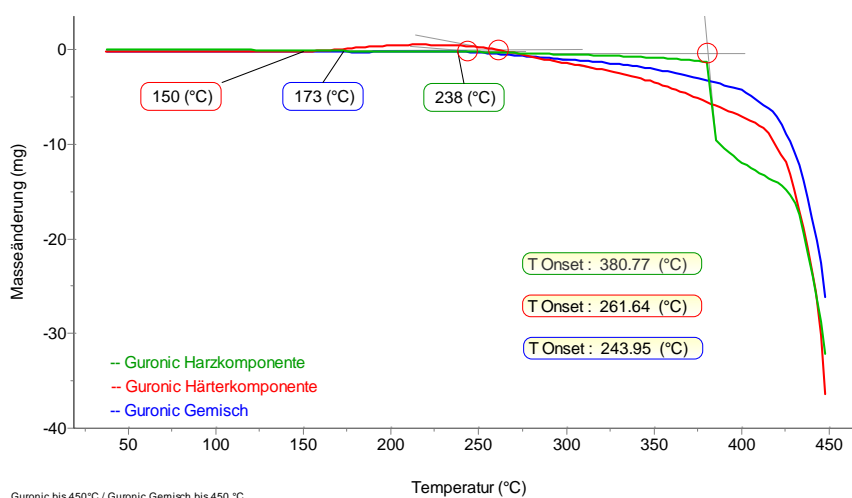


Abbildung 4.4.: TGA Untersuchungen Guronic bis 450 °C

Die Härterkomponente gewinnt durch das Aufheizen zunächst an Masse. Die Messungen finden unter Luftatmosphäre statt, sodass es sich bei diesem Effekt um Sauerstoffaufnahme handelt. Die Massezunahme hat bei ca. 225 °C ihr Maximum. Bis zu diesem Punkt hat die Probe 1 % an Masse zugenommen. Im Temperaturbereich größer 230 °C setzt ein kontinuierlicher Masseverlust ein.

Das Gemisch zeigt die Besonderheiten der Härterkomponente in abgeschwächter Form. Ein leichter Anstieg der Masse bis 225 °C ist auch beim Gesamtsystem messbar. Wie bei allen vorherigen Vergussmassen ist die Masseabnahme des Gemisches geringer als die der Einzelkomponenten selbst.

Für den Aushärteprozess sollte die Grenztemperatur von 150 °C nicht überschritten werden, ab dieser Temperatur findet der Massezuwachs der Härterkomponente statt.

Zusammenfassung TGA Untersuchung

Aus den TGA Untersuchungen ergeben sich folgende in Tab. 4.1 aufgeführten Grenzwerte. Diese dienen als Richtwerte für die Praxisversuche. Durch zu großen Temperatureintrag können sich Bestandteile der Einzelkomponenten vorzeitig verflüchtigen und für den Vernetzungsprozess nicht mehr zur Verfügung stehen. Des Weiteren kann durch zu hohe Temperaturen bereits vernetztes Material vorzeitig abgebaut werden. Degradation des Materials könnte schon während oder kurz nach der Vernetzungsreaktion stattfinden.

Tabelle 4.1.: Grenztemperaturen für Gemische, ermittelt aus TGA Untersuchung

Material	Grenztemperatur [°C]
Guronic	150
Rapid FY15	130
Rapid P1T	140
Wepuran	130

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen, dass die Einzelkomponenten sensibler auf einen Temperatureintrag reagieren. Dies macht sich in einem Masseverlust bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen bemerkbar. Die jeweiligen Zersetzungsmechanismen werden durch das Zusammenführen von Harz und Härter hin zu höheren Temperaturen verschoben. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das Gemisch während der TGA Untersuchung beginnt zu reagieren. Es entstehen Verzweigungen, die das Gesamtsystem temperaturbeständiger als die jeweiligen Einzelkomponenten machen. Dieser Effekt ist positiv für das Härten mit Mikrowellen, da die maximal aufkommende Grenztemperatur durch das Gemisch nicht zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird.

4.2 Darstellung des Vernetzungsprozesses mittels Infrarotspektroskopie (IR)

Mit der IR-Spektroskopie ist eine Visualisierung der ablaufenden Vernetzung möglich. Veränderungen von charakteristischen Banden des Spektrums geben Aufschluss über die ablaufende Reaktion. Die für die Reaktion relevanten Banden können aufgrund ihrer Abweichungen vom Ausgangsspektrum im unvernetzten Zustand festgestellt werden. Eine dünne Schicht unvernetz-

tes Harzgemisch wird, aufgetragen auf einem Natriumchlorid-Fenster, im Durchstrahlverfahren analysiert und auf diesem bei Raumtemperatur ausgehärtet.

Mit Hilfe einer programmierten Makroroutine der Software *Macros Basic* kann zu variablen Zeitpunkten eine Aufnahme der Probe erfolgen. Abhängig von der Aushärtezeit werden Messintervalle von 10 min bzw. 30 min gesetzt.

Die Analysen der materialcharakterisierenden Banden erfolgen mit Hilfe der in [66, 67] gegebenen Bandenzuordnungen.

IR-Spektroskopie Rapid P1T

Die Veränderungen der IR-Spektren in Abhängigkeit des Vernetzungsprozesses sind für die Vergussmasse Rapid P1T in Abb. 4.5 abgebildet. Auffällig ist die stetige Abnahme der Bande bei einer Wellenzahl von 2272 cm^{-1} , welche die Isocyanatgruppe beschreibt. Ihre stetige Abnahme ist typisch für den Vernetzungsprozess eines Polyurethans. Im Wellenzahlbereich größer 3000 cm^{-1} ist zu erkennen, dass parallel die Funktionalität der Hydroxygruppe ab und die NH-Funktionalität (Wellenzahlbereich 3500 cm^{-1} - 3300 cm^{-1}) zunimmt. Dieser Effekt ist auf die chemischen Vernetzung der Harz- und Härterkomponente, zu sehen in Abb. 2.10, zurückzuführen. Die NH-Verbindungen nehmen anteilmäßig zu und die Bande wird mit steigendem Vernetzungsgrad deutlicher. Eine weitere Bande, die die NH-Verbindung charakterisiert, liegt bei einer Wellenzahl von 1520 cm^{-1} . Diese Bande beschreibt eine Deformation der NH-Gruppe in einem offenkettigen System der Urethanbindung [66]. Die Veränderung der Bande 1243 cm^{-1} lässt auf die Schwingung der CO-Bindung im Gesamtsystem schließen. Sie beschreibt die Vernetzung mit der Estergruppe des Harzes [66].

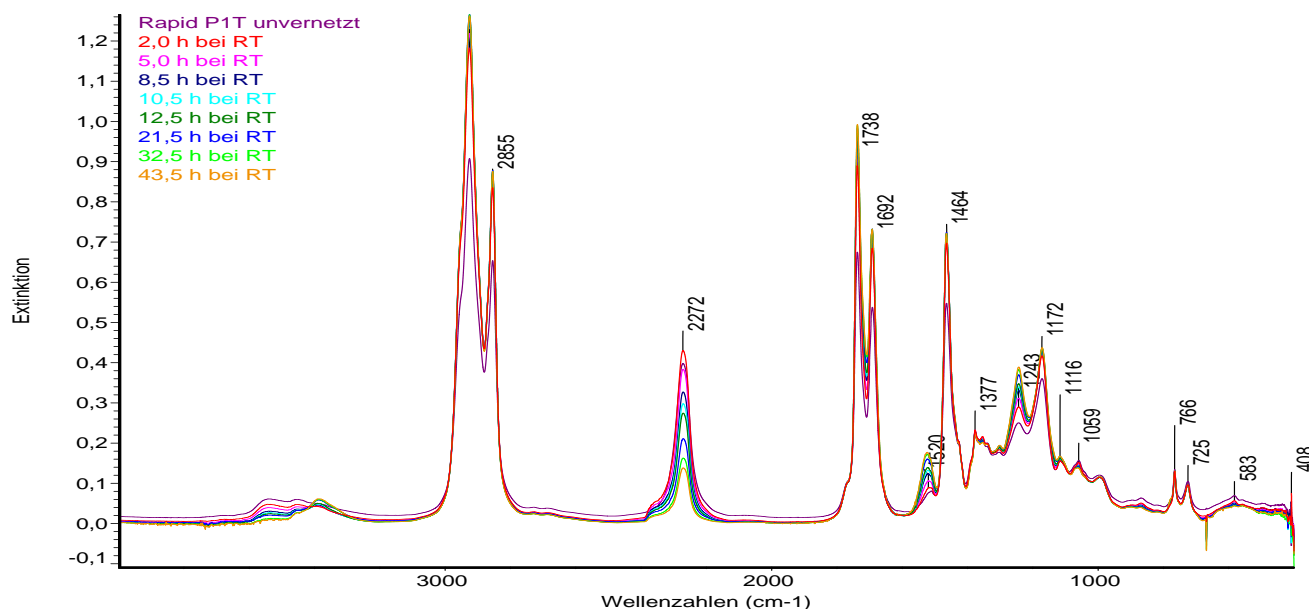


Abbildung 4.5.: IR-Spektroskopie Vernetzungsprozess Rapid P1T

Banden, die keine Veränderung zeigen und damit bei der Vernetzung keine Rolle spielen, sind die Kohlenwasserstoffverbindungen bei 2855 cm^{-1} und 2925 cm^{-1} der Harzkomponente. Ebenso verhält es sich mit der Bande 1464 cm^{-1} , bei welcher es sich um Deformationsschwingungen der Kohlenwasserstoffverbindungen handelt und der Ringstruktur des Härters. Die Schwingung des Isocyanatrings sind bei der Wellenzahl von 1738 cm^{-1} unverändert.

Die IR-Analyse des Vernetzungsprozesses der Vergussmasse Rapid FY15 ist in Abb. 4.6 gezeigt. Eine deutliche Abnahme der Isocyanatbande 2272 cm^{-1} ist auch hier zu sehen. Die Analyse der restlichen IR-Banden wird durch roten Phosphor als Flammenschutzmittel erschwert. Sein IR-Spektrum mit der charakteristischen Bande bei 1435 cm^{-1} überlagert die für die Vernetzung wichtigen Banden der Polyurethangruppe. Die Hydroxyfunktionalität im Bereich 3620 cm^{-1} bis 3375 cm^{-1} sollte im Laufe der Vernetzung wie bei der Vergussmasse Rapid FY15 abnehmen. Geringfügig kann auch hier die Zunahme der NH-Funktionalität erkannt werden. Die Zunahme der CO-Bande 1220 cm^{-1} ist auf die Urethan-Ester-Bindung zurückzuführen. Die Zunahme der Bande bei Wellenzahl 1640 cm^{-1} kann entweder auf eine elektronenarme aromatische Struktur hindeuten oder aber von der CO-Doppelbindung der Urethanstruktur beeinflusst werden [66]. Da diese Bande während der Aushärtung anwächst ist die zweite Möglichkeit die wahrscheinlichere.

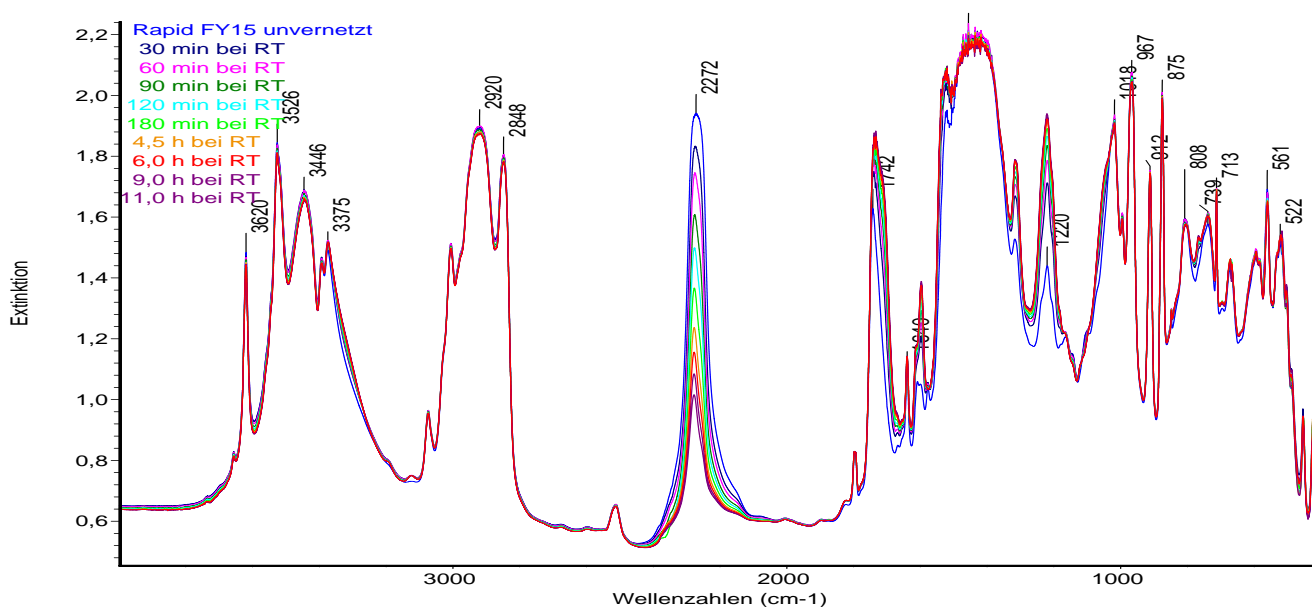


Abbildung 4.6.: IR-Spektroskopie Vernetzungsprozess Rapid FY15

Die Carbonylbande 1742 cm^{-1} zeigt im Verlauf der Vernetzung einen Anstieg. Die Veränderungen im Wellenzahlenbereich kleiner 1200 cm^{-1} sind für die Analyse des Vernetzungsprozesses irrelevant. Hier hat die aromatische Struktur des Härter bei der Ausprägung des Spektrums Einfluss.

Die IR-Spektren des Wepurans sind in Abb. 4.7 zu sehen. Da es sich bei dieser Vergussmasse um ein Polyester-Polyether-Mischpolarisat handelt und bei der Härterkomponente um ein klassisches PMDI, sind ähnliche Bandenverläufe wie bei den Vergussmassen Rapid FY15 und Rapid P1T zu erwarten. Typisch ist auch hier die Abnahme der Isocyanatbande 2272 cm^{-1} während der Vernetzung.

Die Abnahme der Hydroxyfunktionalität bei einer Wellenzahl 3452 cm^{-1} und der gleichzeitige Anstieg der NH-Funktionalität 3350 cm^{-1} ist ein Indiz für den Anstieg des Vernet-

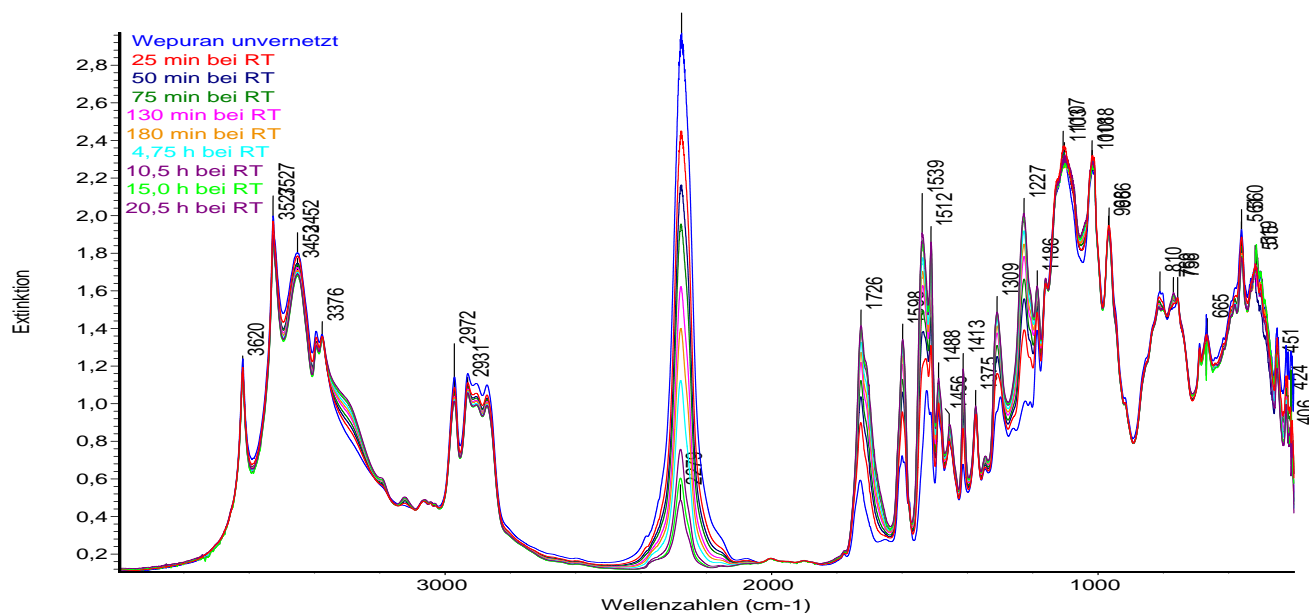


Abbildung 4.7.: IR-Spektroskopie Vernetzungsprozess Wepuran

zungsgrades und damit die Bildung von Urethanverbindungen. Dieser Effekt lässt sich ebenso bei Bande 1528 cm^{-1} und Bande 1512 cm^{-1} erkennen, die Bandenintensität der NH-Deformationsschwingung nimmt zu [66]. Die Bande um 1530 cm^{-1} ist charakteristisch für primäre Urethangruppen [67].

Die Bildung von Carboxylverbindungen in der vernetzten Struktur können anhand der Banden 1727 cm^{-1} und 1599 cm^{-1} nachverfolgt werden. Mit ansteigendem Vernetzungsgrad steigen die Intensitäten an. Die Banden 1309 cm^{-1} und 1226 cm^{-1} charakterisieren die CO-Bindung in der Ether- und Estergruppe der Vergussmasse. Da diese Vergussmasse einen großen Anteil an Flammschutzmittel auf Basis von Aluminiumhydroxid enthält, ist davon auszugehen, dass der Wellenzahlbereich kleiner 1000 cm^{-1} von dessen Verhalten beeinflusst wird.

IR-Spektroskopie Guronic

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Vergussmasse Guronic zeigen bei der Analyse eine Übereinstimmung mit dem Grundbaustein Polybutadien. Typische IR-Banden dieser Komponente sind die Kohlenwasserstoffverbindungen im Wellenzahlbereich 2950 cm^{-1} .

Da es sich bei dieser Vergussmasse um eine isocyanatfreie Vergussmasse handelt, steht diese Bande nicht für die Analyse des Vernetzungsprozesses zur Verfügung. Markant im Spektrum dieser Vergussmasse sind die Banden der Kohlenwasserstoffverbindungen im Wellenbereich 2960 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} , siehe Abb. 4.8. Zusätzlich sind die für die chemische Struktur typischen Kohlenstoffdoppelbindungen im IR-Spektrum zu finden, ihre Banden liegen bei den Wellenzahlen 3070 cm^{-1} und 3007 cm^{-1} . Diese beiden Bindungsarten sind nicht an der Vernetzung beteiligt, daher sind keine Veränderungen der Bandenintensitäten erkennbar.

Die Vernetzung bedingt die Aufspaltung des Anhydridrings, siehe Abb. 3.7. Dieser Effekt ist in der Abnahme der Banden 1863 cm^{-1} und 1786 cm^{-1} zu sehen. Weiterhin ist ein Absinken der Bande 1066 cm^{-1} festzustellen, diese ist charakteristisch für die Hydroxygruppe der noch unvernetzten Harzkomponente. Gleichzeitig erhöhen sich die Intensitäten der Banden 1738 cm^{-1} und 1709 cm^{-1} . Diese bilden die Schwingung der Carbonylgruppe in der sich im zweiten Reaktions-

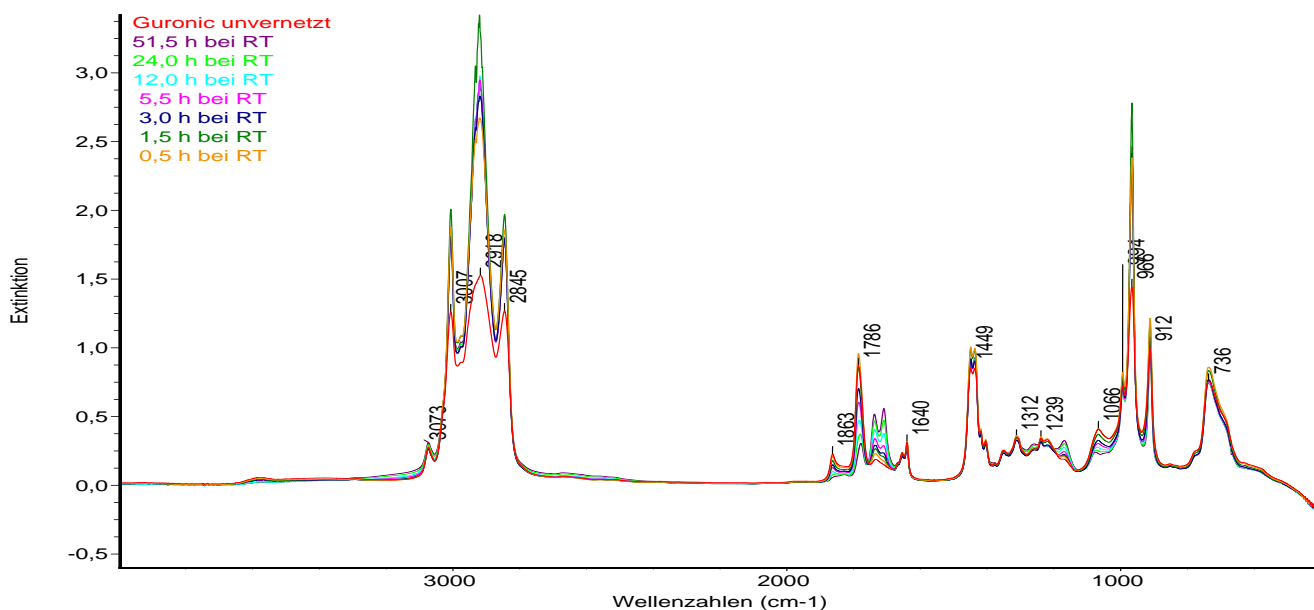


Abbildung 4.8.: IR-Spektroskopie Vernetzungsprozess Guronic

schritt ausbildenden Estergruppe ab [66]. Ein zusätzlicher Zuwachs ist bei Bande 1169 cm^{-1} festzustellen, welche die Schwingung der CO-Verbindung des vernetzten Harzes typisiert.

4.3 Chemische Strukturen der Vergussmassen und deren Polarität

Als markante Endgruppen der untersuchten Materialien zählen die Hydroxy- und Isocyanatgruppe, die für die Bildung der Urethangruppe verantwortlich sind [2, 3, 6].

Die Hydroxygruppe besitzt eine vergleichsweise hohe Polarität. Dies ist auf die Differenzen der Elektronegativitätswerte von Sauerstoff O und Wasserstoff H zurückzuführen. Wie Tab. 2.1 zu entnehmen ergibt sich eine Differenz der Elektronegativitäten von $\Delta\chi = 1,24$. Damit zählt diese Gruppe zu den polaren kovalenten Bindungen [58]. Die Voraussetzung Mikrowellenenergie aufgrund von polaren funktionellen Gruppen zu dissipieren ist für die Harzkomponenten der Harzsysteme gegeben. Einen zusätzlichen Einfluss hat die Anzahl der funktionellen Gruppen, d. h. die Wertigkeit des Polyols und dessen Kettenlänge.

Neben den Hydroxygruppen sind in den Grundpolyolen Polyether, Polycaprolacton und Polycarbonatol zusätzlich Carbonylgruppen zu finden. Diese sind aufgrund ihrer Elektronegativitätsunterschiede extrem polar [59]. Die CO-Doppelbindung ist im Vergleich zur Kohlenstoffdoppelbindung deutlich reaktiver. Dies resultiert aus der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs. Die Bindung weist einen ausgeprägten Dipolcharakter auf, was mit dem guten Absorptionsverhalten zusammenfällt. Es handelt sich auch hierbei um eine polare kovalente Bindung, deren Elektronegativität, berechnet mit Gl. 2.10, $\Delta\chi = 0,89$ beträgt. Im Fall der Carbonylgruppe ist der Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert. Der Bindungswinkel beträgt 120° und die Polarität der Bindung ist höher als im Fall einer sp^3 -Hybridisierung [58]. Diese Polarität wirkt sich zusätzlich auf das Absorptionsverhalten der Materialien aus. Es lässt sich vermuten, dass Vergussmassen, deren Harzkomponente auf Basis einer dieser Grundbausteine formuliert ist, auch nach abgeschlossener Vernetzung Mikrowellenenergie absorbieren werden. Da die Carbonylgruppe nicht an der Urethanbildung beteiligt ist und auch sonst durch die Vernetzung nicht eingeschränkt wird,

kann sie weiterhin auf das einwirkende hochfrequente E-Feld reagieren und durch innere Reibung Energie in Wärme umsetzen.

Neben diesen polaren Gruppen erhöhen Sauerstoffatome innerhalb der Polymerkette die Beweglichkeit. Sauerstoffatome finden sich in den Ketten aller Ether- und Esterstrukturen. Der Sauerstoff könnte demzufolge das Absorptionsverhalten der Grundpolyole Polyester, Polyether, Polycaprolacton, Polycarbonatol sowie des Rizinusöls verbessern. Das Grundpolymer Polybutadien besitzt außer den Hydroxygruppen lediglich noch Kohlenstoffdoppelbindungen. Die Elektronegativität sowie die resultierende Polarität dieser Verbindung sind null. Es handelt sich um eine ideale kovalente Bindung, die das Absorptionsverhalten der Komponente nicht verbessert. Bei Analyse der Isocyanatgruppe ist die Differenz der Elektronegativitätswerte etwas geringer als bei der Hydroxygruppe. Die Differenz zwischen Sauerstoff O und Kohlenstoff C beträgt $\Delta\chi = 0,89$. Auch diese kovalente Bindung zählt laut [58] zu den polaren kovalenten Bindungen. Die Polarität der Verbindung zwischen Stickstoff N und Sauerstoff O ist mit $\Delta\chi = 0,49$ etwas geringer. Hinzu kommt bei der Isocyanatgruppe, dass ein *sp*-hybridisiertes Kohlenstoffatom vorliegt. Der Bindungswinkel beträgt 180° [58]. Die Elektronegativität und Beweglichkeit werden positiv beeinflusst.

Ein Vergleich der Härterkomponenten zeigt, dass beim PMDI Härter der Vergussmassen Rapid FY15 und Wepuran alle Isocyanatgruppen frei beweglich sind, vgl. Abb. 3.5. Für den HDI Härter des Rapid P1T Gießharzes gilt dies nicht. Es ist davon auszugehen, dass nur die freien Isocyanatgruppen auf das hochfrequente Wechselfeld reagieren können, da die in der Ringstruktur verkappten Isocyanatgruppen aufgrund ihrer Verbindungen schwer beweglich sind und damit zur Absorption der Mikrowellenenergie nicht beitragen, siehe Abb. 3.6.

4.4 Dielektrische Eigenschaften der Einzelkomponenten und Grundbausteine

Die Messungen der dielektrischen Eigenschaften erfolgen nach dem in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Messprinzip in zwei Resonatormesszellen, die auf 2,45 GHz und 5,8 GHz abgestimmt sind. Ziele der Untersuchungen ist die Ermittlung der Abhängigkeiten der dielektrischen Eigenschaften von der Frequenz, der Temperatur und dem Vernetzungsgrad.

4.4.1 Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur

Die Ergebnisse der Messungen der Einzelkomponenten und Grundpolymere bei Raumtemperatur sind in Tab. 4.2 eingetragen.

Nach Gl. 2.6 ist die Erwärmung von Material in der Mikrowelle unter gleichen Randbedingungen als materialspezifische Größe von der Verlustzahl ϵ'' linear abhängig. Ein Vergleich der Verlustzahlen der Grundpolymere und der Einzelkomponenten zeigt, dass die Verlustzahlen unterschiedlich sind. Je höher der Wert der Verlustzahl ist, desto besser sollte ein Material Mikrowellenenergie absorbieren können. Die Ergebnisse zeigen, dass Polybutadien sowie die beiden Einzelkomponenten der Vergussmasse Guronic die niedrigsten Verlustzahlen aufweisen. Die Werte stimmen annähernd überein, was die Polybutadienbasis der Harzkomponente bestätigt.

Im Vergleich zu den anderen Einzelkomponenten ist der Unterschied deutlich. Die Einzelkomponenten der Vergussmasse Guronic besitzen etwa ein Zehntel der Werte der anderen Vergussmassen. Die höchsten Werte zeigen Polycaprolacton, Polyester und Polyether. Die gemessenen

Tabelle 4.2.: Dielektrische Werte der Einzelkomponenten und der Grundbausteine bei 25 °C

Material	f [GHz]	ϵ'_r [-]	ϵ''_r [-]	$\tan\delta$ [-]	f [GHz]	ϵ'_r [-]	ϵ''_r [-]	$\tan\delta$ [-]
Poly-BD	2,45	2,9075	0,0734	0,0252	5,8	2,4592	0,0552	0,0225
Polycaprolacton	2,45	4,3728	1,0457	0,2391	5,8	3,4677	0,6214	0,1792
Polycarbonatol	2,45	3,6783	0,4924	0,1339	5,8	3,0125	0,3347	0,1111
Polyester	2,45	3,9370	0,8067	0,2049	5,8	3,2585	0,4496	0,1380
Polyether	2,45	4,0874	0,9344	0,2286	5,8	3,1873	0,5458	0,1713
Rizinusöl	2,45	3,1299	0,2833	0,0905	5,8	2,6715	0,1877	0,0703
Guronic KA	2,45	2,9250	0,0685	0,0234	5,8	2,4363	0,0503	0,0207
Rapid FY15 KA	2,45	3,5455	0,1312	0,0370	5,8	3,3073	0,0954	0,0288
Rapid P1T KA	2,45	3,0856	0,2947	0,0955	5,8	2,7385	0,2010	0,0734
Wepuran KA	2,45	4,6915	0,4810	0,1025	5,8	3,9498	0,3434	0,0869
Guronic KB	2,45	2,6771	0,0435	0,0162	5,8	2,4373	0,0261	0,0107
Rapid FY15 KB	2,45	3,6035	0,2933	0,0814	5,8	3,1454	0,1685	0,0536
Rapid P1T KB	2,45	3,9755	0,7060	0,1776	5,8	3,2985	0,4290	0,1301
Wepuran KB	2,45	3,7478	0,3660	0,0977	5,8	3,9481	0,2037	0,0516

Werte der Grundpolymere liegen etwas höher als die der Einzelkomponenten auf Polyether- und Polyesterbasis. Dies liegt an den zugefügten Flamschutzmitteln, die die Messungen beeinflussen.

Die Verlustwerte der Einzelkomponenten und der Grundpolymere sind mit Hilfe der chemischen Struktur erklärbar. Materialien mit einem volumenmäßig hohen Anteil an polaren Gruppen besitzen einen höheren Verlustwert als Komponenten mit weniger funktionellen polaren Gruppen. Die Grundbausteine, die sowohl Hydroxygruppen, Ester- und Etherstrukturen aufweisen, sowie Carbonylgruppen besitzen eine höhere Verlustzahl, als Materialien mit lediglich Hydroxygruppen, wie Polybutadien.

Für die Frequenz 5,8 GHz zeigen sich gleiche Zusammenhänge zwischen den Grundpolymeren und Einzelkomponenten untereinander. Generell nehmen die Verlustzahlen für alle untersuchten Komponenten zur höheren Frequenz ab. Das Ankopplungsverhalten reduziert sich, gemessen an der Verlustzahl je nach Komponente um 25 %–44 % (vgl. Tab. 4.2). Den geringsten Einfluss zeigen das Grundpolymer Polybutadien und die Harzkomponente der Vergussmasse Guronic. Die größten frequenzabhängigen Veränderungen haben die besser ankoppelnden Grundpolymere Polyether und Polyester sowie die PMDI-Härter.

4.4.2 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von Grundbausteinen bei 2,45 GHz

Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften der Grundpolymere wird bei der Frequenz 2,45 GHz ermittelt. Die Ergebnisse zeigen für die gemessenen Kennwerte folgende Zusammenhänge.

In Abb. 4.9 ist die Temperaturabhängigkeit des Realteils der Permittivität für die Grundpolyole dargestellt. Für alle untersuchten Materialien ist eine Temperaturabhängigkeit ersichtlich. Generell zeigt sich im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 90 °C ein Anstieg. Die größte Differenz zeigt Polycaprolacton gefolgt von Polyester und Polyether.

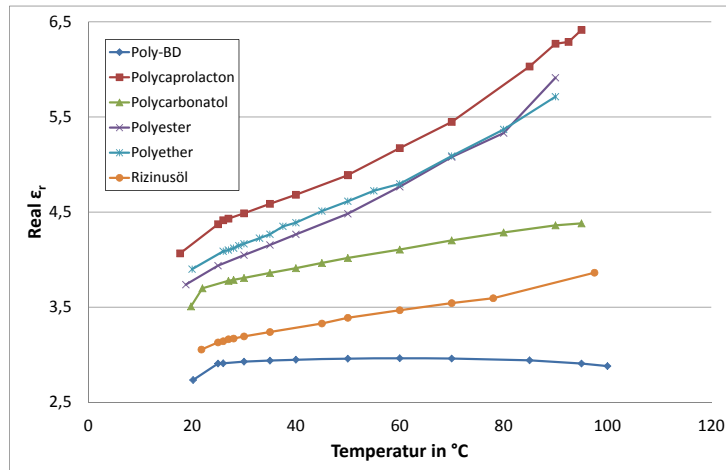


Abbildung 4.9.: Temperaturabhängigkeit des realen Anteils der Permittivität der Grundpolymere

Die Unterschiede der Grundbausteine Polycarbonatol und Rizinusöl sind, wie in Abb. 4.9 dargestellt, vergleichsweise gering. Die Permittivität des Grundbausteins Polybutadien ist am wenigsten von der Temperatur des Materials abhängig. Es ist sogar ein leichtes Absinken der Werte im Temperaturbereich größer 70 °C zu erkennen.

Abb. 4.10 zeigt die Änderungen der Verlustzahl aufgetragen über der Temperatur für die Grundpolymere. Dieser Parameter zeigt ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit.

Die Verlustzahl ist für das Absorptionsverhalten und die Umwandlung der Mikrowellenenergie in Wärme verantwortlich. Wie in Gl. 2.6 gezeigt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Leistungsdichte im Materialvolumen und der Verlustzahl.

Da diese Größe eine Abhängigkeit von der Temperatur besitzt, kann mit einer leichten Erwärmung des Materialvolumens die Absorptionsfähigkeit des Materials gesteigert werden.

Ein Vergleich der Verlustzahlen zwischen 25 °C und 80 °C zeigt den größten Anstieg für Polyester. Die Verlustzahl ist im untersuchten Temperaturintervall um Faktor 3,4 angestiegen. Unter konstanten Prozessbedingungen ist bei einer Materialtemperatur von 80 °C mit einer Verdreifachung der Leistungsdichte im Vergleich zur Raumtemperatur zu rechnen. Die Verlustzahlen von Polyether und Polycaprolacton verdoppeln sich im betrachteten Temperaturintervall. Die Grundbausteine Polycarbonatol und Rizinusöl zeigen ebenfalls höhere Verlustzahlen bei Temperaturen um 80 °C. Für den Grundbaustein Polybutadien sind die Unterschiede gering. Die Werte ändern sich lediglich um wenige Prozent und sind damit als annähernd konstant anzusehen.

Einige Kurven zeigen im Temperaturbereich größer 70 °C einen leichten Abfall der Werte. Dies kann mit dem Einfluss der thermischen Energie beschrieben werden. Sie regt die Moleküle zur Bewegung an. Diese Bewegung kann die zusätzlich beaufschlagte Dipolbewegung durch

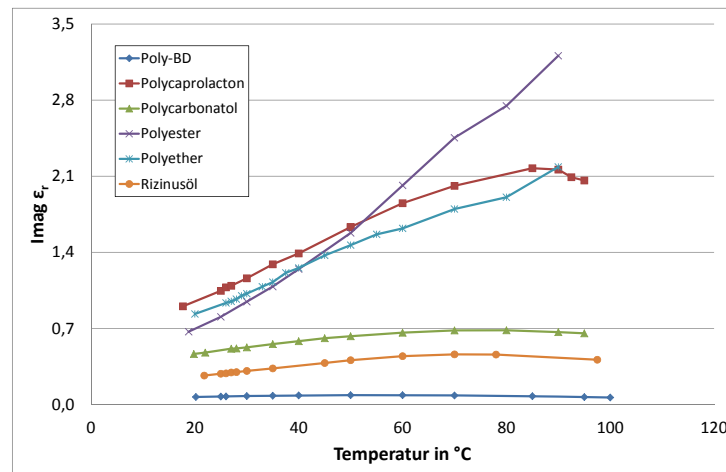


Abbildung 4.10.: Temperaturabhängigkeit der Verlustzahlen von Grundbausteinen

das hochfrequente 2,45 GHz Mikrowellenfeld behindern und somit den Verlust im Material herabsetzen [43]. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, geht das Absorptionsverhalten bei höheren Temperaturen zurück.

Zusammenfassung

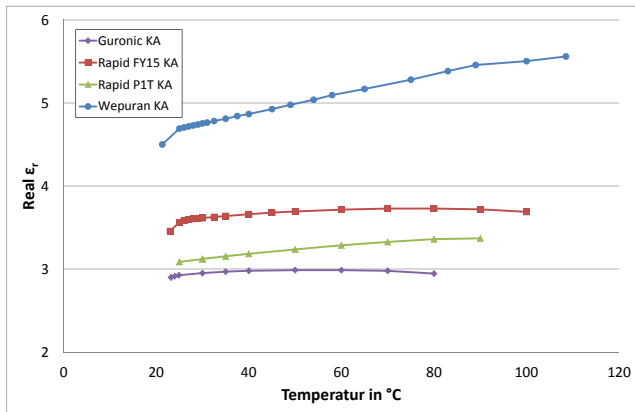
Alle Grundbausteine besitzen temperaturabhängige Permittivitätswerte und Verlustzahlen. Allgemein ist mit einem verbesserten Absorptionsverhalten bei Temperaturen um 80 °C zu rechnen. Dieser Effekt kann für die Mikrowellenaushärtung von Vorteil sein. Allerdings ist dabei auch zu berücksichtigen, dass der Prozess bei hohen Heizraten schwer zu kontrollieren ist. Neben dem Vorteil des schnellen Erwärmens besteht auch die Gefahr, dass die Materialien zu schnell hohe Temperaturen entwickeln, was zu einer thermischen Zersetzung führt.

4.4.3 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften der Harz- und Härterkomponenten

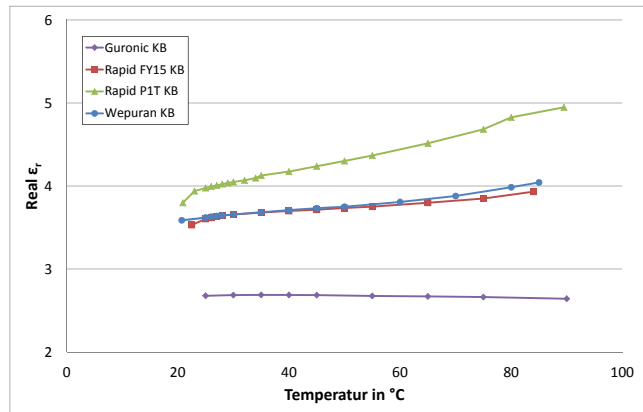
Die Harz- und Härterkomponenten zeigen für ihre dielektrischen Eigenschaften temperaturabhängige Veränderungen. Sowohl der Real- als auch der Imaginärteil der Permittivität nimmt mit der Temperatur zu. Auf Grund des mathematischen Zusammenhangs ist mit einer Zunahme der Verlustfaktoren in Abhängigkeit zur Temperatur zu rechnen. Die Temperaturabhängigkeit wurde im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 90 °C durchgeführt.

Realer Anteil Permittivität ϵ'_r

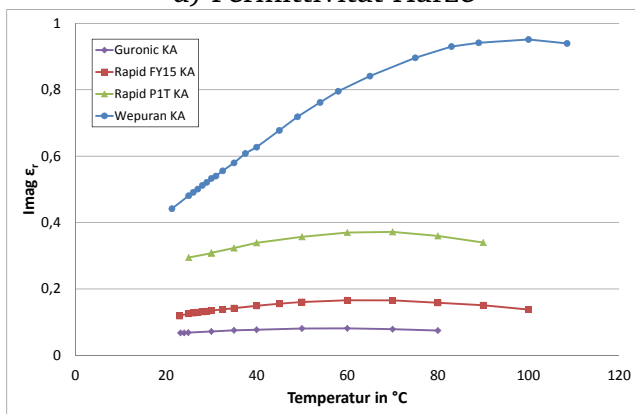
Prozentual ändern sich die realen Anteile der Permittivitäten der Harz- und Härterkomponenten am wenigsten (vgl. Abb. 4.11a und Abb. 4.11b). Die Werte der Harzkomponenten betragen bei 25 °C zwischen $\epsilon'_r = 2,7$ und $\epsilon'_r = 4,7$. Im Temperaturbereich um 80 °C variieren sie zwischen $\epsilon'_r = 2,9$ und $\epsilon'_r = 5,3$. Die deutlichste Veränderung ist bei der Harzkomponente der Vergussmasse Wepuran zu erkennen. Steigerungen von 15 % sind im untersuchten Temperaturbereich messbar. Die anderen drei Harzkomponenten zeigen niedrigere Steigerungen. Am geringsten verändert sich die Guronic Harzkomponente. Die Differenz ist kleiner 1 %.



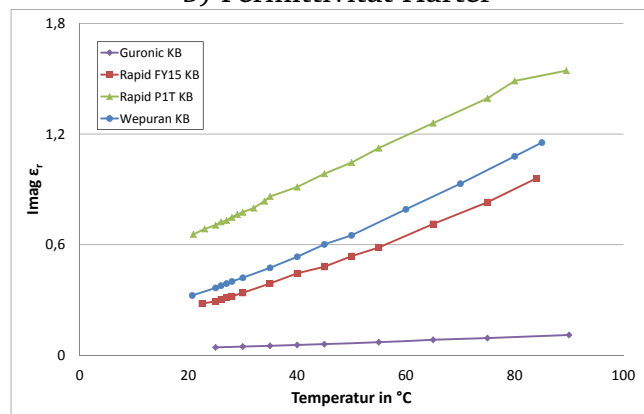
a) Permittivität Harze



b) Permittivität Härter



c) Verlustzahl Harze



d) Verlustzahl Härter

Abbildung 4.11.: Dielektrische Eigenschaften der Harz- und Härterkomponenten

Die Temperaturabhängigkeit lässt sich bei den Messungen der Härterkomponenten ebenfalls erkennen, vgl. Abb. 4.11b. Die Werte bei einer Temperatur von 25 °C liegen zwischen $\epsilon_r' = 2,7$ und $\epsilon_r' = 3,8$. Im Temperaturbereich um 80 °C steigen sie auf $\epsilon_r' = 2,7$ bis fast $\epsilon_r' = 5,0$ an. Die Differenzen sind aufgrund der Struktur dieser Komponenten unterschiedlich. Die PMDI-Härter zeigen Steigerungen um 7 % bzw. 10 %. Der HDI-Härter des Rapid P1T Gießharzes zeigt mit 21 % die höchste temperaturabhängige Steigerungsrate. Bei der Härterkomponente der Vergussmasse Guronic sind die temperaturbedingten Veränderungen mit weniger als 1 % gering.

Verlustzahl ϵ''

Die Temperaturabhängigkeit der Verlustzahlen ist für die Härterkomponenten ausgeprägter. Der Vergleich von Abb. 4.11c und Abb. 4.11d zeigt, dass die Verlustzahlen der Harzkomponenten kleiner sind. Im gleichen Temperaturbereich zeigen die Härterkomponenten Werte von bis zu $\epsilon_r'' = 1,5$. Setzt man den linearen Zusammenhang nach Gl. 2.6 zwischen Leistungsdichte und Verlustzahl eines Materials an, so ist von einem wesentlich besseren Absorptionsverhalten der Härterkomponenten auszugehen.

Im Vergleich der Harzkomponenten zeigt die Vergussmasse Wepuran sowohl die höchsten Verlustzahlwerte als auch die größten temperaturabhängigen Differenzen. Im Temperaturintervall zwischen 25 °C und 80 °C ist mit fast einer Verdopplung der Werte zu rechnen. Geringer sind die Steigerungen unter den beiden Vergussmassen Rapid FY15 und Rapid P1T. Temperaturabhängig-

ge Steigerungen von 20 %–25 % sind feststellbar. Den geringsten Temperatureinfluss zeigt die Harzkomponente der Vergussmasse Guronic.

Der Vergleich der Härterkomponenten zeigt, dass die Verlustzahlen kontinuierlich mit der Temperatur ansteigen, vgl. Abb. 4.11d. Die deutlichsten Veränderungen zeigen die beiden PMDI-Härter, deren Werte um den Faktor 2,9 zunehmen. Bei den Härterkomponenten zeigt ebenfalls die Vergussmasse Guronic die niedrigsten Werten.

Unter allen Harzkomponenten ist ein leichter Abfall der Verlustzahlen im Temperaturbereich größer 80 °C zu sehen. Im Vergleich zu den Härterkomponenten besitzen sie ein Maximum zwischen 60 °C und 80 °C. Die Härterkomponenten steigen kontinuierlich an, hier ist kein Maximum erkennbar. Die Temperaturabhängigkeit zeigt, wie bei den Grundpolymeren, dass mit einer Erwärmung auf 80 °C das Absorptionsverhalten der Einzelkomponenten zu steigern ist.

Zusammenfassung

Allgemein geht aus diesen Messungen eine deutliche Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften aller untersuchten Einzelkomponenten hervor. Es ist ein Anstieg der Werte zu erkennen. Mit einem verbesserten Absorptionsverhalten bei leicht erhöhten Temperaturen ist allgemein zu rechnen. Die Messungen zeigen auch, dass es eine Grenztemperatur gibt, ab welcher das Absorptionsverhalten der Einzelkomponenten sich wieder reduziert. Daher ist bei Prozess-temperaturen größer 100 °C mit reduziertem Ankopplungsverhalten zu rechnen. Die Ergebnisse zeigen, dass es sinnvoll ist das Ankopplungsverhalten an die Mikrowelle mit einer hybriden Erwärmung zu verbessern.

4.5 Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften mit steigendem Vernetzungsgrad

In Abb. 4.12 sind die Ergebnisse der dielektrischen Messungen in Abhängigkeit der Zeit und der Vernetzung exemplarisch für die Vergussmasse Wepuran aufgetragen. Zu sehen sind die Permittivität, die Verlustzahl und der Verlustfaktor. Der Vergleich zwischen Ofenhärtung und Aushärtung bei Raumtemperatur sind für die Materialien Guronic, Rapid FY15 und Wepuran in Abb. A.8 dargestellt. Die Vergussmasse Rapid P1T härtet nur unter Temperaturzugabe aus, daher wird in Abb. A.8 der Vergleich von zwei Messreihen bei 80 °C gezeigt.

Die Gegenüberstellung der Aushärtevarianten zeigt, dass die Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften von den jeweiligen Randbedingungen der Aushärtevariante abhängen. Die Aushärtung unter Temperaturzufuhr zeigt einen anderen Verlauf als die Aushärtung bei Raumtemperatur, was im Folgenden beschrieben wird.

Realer Anteil Permittivität ϵ'

Die Harz- und Härterkomponenten zeigen in Bezug auf die Permittivität deutliche Temperaturabhängigkeiten. Dieser Effekt tritt bei den Untersuchungen der Gemische nicht oder nur in sehr schwacher Form auf. Den Untersuchungen der Einzelkomponenten zufolge müsste im ersten Abschnitt des Vernetzungsprozesses mit einem Anstieg der Werte der im Ofen gehärteten Proben zu rechnen sein. Der Effekt ist bei den Ofenproben der Vergussmasse Wepuran und Rapid P1T erkennbar. Beide Vergussmassen zeigen ein Maximum nach etwa 15 min Prozesszeit. Danach fallen die Werte ab und gleichen sich dem jeweiligen Wert der Raumtemperaturprobe an. Die

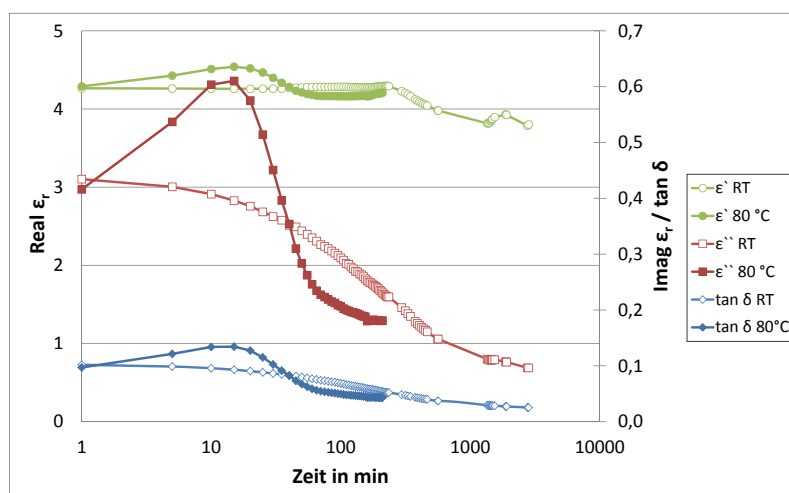


Abbildung 4.12.: Wepuran – Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften

bei Raumtemperatur gehärteten Proben zeigen konstante Permittivitätswerte. Somit steht der Effekt in einem Zusammenhang mit der Temperatur und ist unabhängig von der Vernetzung.

Der Anstieg der Permittivitätswerte ist geringer als bei den Analysen der Einzelkomponenten. Der Temperatureffekt wird in diesem Fall von der Vernetzungsreaktion überlagert. Die Permittivitätswerte der Vergussmassen Guronic und Rapid FY15 sind über die Vernetzung nahezu konstant.

Verlustzahl ϵ''

Differenzen zwischen den Aushärtevarianten zeigen sich in der ersten Phase des Vernetzungsprozesses. In dieser Phase ist für alle mit Wärmeeintrag ausgehärteten Proben ein Anstieg der Verlustzahl erkennbar. Bis etwa 15 min steigt diese Materialkenngröße an und erreicht dann ein Maximum. Die deutlichste Veränderung zeigt die Vergussmasse Wepuran, der Zuwachs der Verlustzahl beträgt bei dieser Vergussmasse 46 %, siehe Abb. 4.12. Dieser Effekt zeigt, dass in der ersten Phase der Temperatureinfluss auf die Materialeigenschaften am größten ist. Es kommt zu einer Veränderung der Eigenschaft aufgrund zugeführter Wärme. Da dieser Effekt bei allen unter Raumtemperatur gehärteten Proben nicht auftritt, kann diese Veränderung eindeutig der Wärmezufuhr zugesprochen werden.

In der zweiten Phase sinken die Verlustzahlen der im Ofen vernetzten Vergussmassen deutlich ab. Das Absinken der Kennwerte ist ein Effekt der Vernetzung und deutet auf den Beginn der Reaktion hin. Die bei Raumtemperatur ausgehärteten Proben zeigen bereits in der ersten Prozessphase bis etwa 15 min einen – wenn auch geringen – Rückgang der Werte. Der Abfall der Kurve kann mit der Geschwindigkeit des Vernetzungsprozesses in Korrelation gebracht werden. Bereits im ersten Abschnitt ist ein Absinken der Verlustzahl der Vergussmasse Rapid FY15 zu erkennen. Im Gegensatz dazu zeigen die anderen kaum eine Veränderung in dieser Reaktionsphase (vgl. Abb. A.8).

Die Raumtemperaturproben der Vergussmassen Guronic und Wepuran zeigen in der ersten Phase lediglich einen Abfall von 4 % bzw. 10 % der Verlustzahl.

Verlustfaktor

Das Verhalten des Verlustfaktors wird maßgeblich von den Veränderungen der Verlustzahl geprägt. Dies liegt daran, dass sich die realen Anteile der Permittivität über den Vernetzungsgrad hinweg kaum verändern.

Im ersten Reaktionsabschnitt ist bei den ofengehärteten Proben ebenfalls ein Maximum bei dieser Größe erkennbar. Da dieser Effekt an die Veränderung der Verlustzahl gekoppelt ist, lässt sich dieser mit der zugeführten Wärme erklären.

Allgemein kann für alle untersuchten Vergussmassen gezeigt werden, dass mit zunehmendem Vernetzungsgrad der Verlustfaktor abnimmt.

Zusammenfassung

Für die Aushärtung mit Mikrowellen zeigt dieser Effekt, dass sich das Ankopplungsverhalten an die Mikrowelle mit steigendem Vernetzungsgrad reduziert. Selbst vernetzte Systeme weisen dennoch dielektrische Verluste auf. Somit werden die Ankopplung an die Mikrowelle und weitere Umwandlung von Energie in Wärme selbst nach abgeschlossener Vernetzung ablaufen. Das bedeutet, dass vernetzte Materialanteile zwar nicht mehr so stark wie unvernetzte an die Mikrowelle ankoppeln aber dennoch ein Energieumsatz vorhanden sein wird. Die Selektivität der Mikrowelle ist nur eingeschränkt vorhanden. Die Schwierigkeit hierbei ist, den Grad zwischen vollständiger Vernetzung und Überhärtung oder gar thermischer Zersetzung zu finden. Unterstützend sind hier analytische Untersuchungen einzusetzen, die Aufschluss über die chemische Struktur geben.

4.5.1 Abhängigkeit der theoretischen Eindringtiefe vom Vernetzungsgrad

Die vom Vernetzungsgrad abhängigen Veränderungen der Verlustzahl und damit verbunden die Veränderung des dielektrischen Verlusts bedingen nach Gl. 2.7 eine Veränderung der theoretischen Eindringtiefe der Mikrowellenenergie in die Vergussmassen.

Abb. 4.13 zeigt die Veränderungen der theoretischen Eindringtiefe über der Zeit. Es sind sowohl ein Vergleich der vier Vergussmassen bei 80 °C als auch ein Vergleich zwischen Ofen- und Raumtemperaturhärtung dargestellt.

Materialien, die gut an die Mikrowelle ankoppeln und welche die zur Verfügung gestellte Energie schnell in Wärme umsetzen, lassen die Mikrowellenenergie weniger weit eindringen als Materialien mit schlechterem Absorptionsverhalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich aus den dielektrischen Eigenschaften der Vergussmassen Rapid P1T und Wepuran die geringsten theoretischen Eindringtiefen berechnen lassen. Es ergeben sich zu Beginn der Vernetzung Eindringtiefen von etwa 9 cm. Eine höhere Eindringtiefe zeigt die Vergussmasse Rapid FY15. Im unvernetzten Zustand wird eine theoretische Eindringtiefe von 32 cm berechnet. Der damit verbundene schlechtere Energieumsatz im Material wird durch das zugesetzte Flammschutzmittel erklärt. Die Vergussmasse Guronic zeigt schon zu Beginn des Vernetzungsprozesses Eindringtiefen von etwa 60 cm.

Der Vernetzungsprozess beeinflusst das Ergebnis. Die theoretische Eindringtiefe nimmt mit wachsendem Vernetzungsgrad zu. Die Analyse der Kurvenverläufe zeigt für alle Vergussmassen

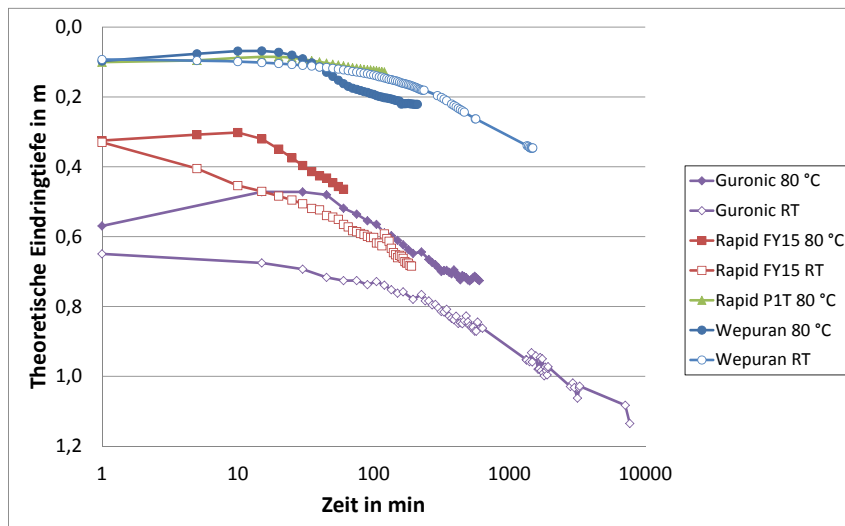


Abbildung 4.13.: Veränderung der theoretischen Eindringtiefen bei 80 °C und Raumtemperatur

eine kontinuierliche Zunahme der theoretischen Eindringtiefe gekoppelt mit dem Vernetzungsgrad. Über den Vernetzungsprozess hinweg kann sich die theoretische Eindringtiefe um fast Faktor 3,8 vergrößern, siehe Wepuran RT in Abb. 4.13. Generell nimmt die Eindringtiefe bis zur abgeschlossenen Vernetzung um mindestens 30 % des Ausgangswertes zu.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Aushärtevarianten zeigt, dass die unter Raumtemperatur gehärteten Vergussmassen einen kontinuierlichen Anstieg der Eindringtiefe zeigen. Die theoretische Eindringtiefe der unter Wärmeeintrag von 80 °C im Ofen gehärteten Proben fällt in der ersten Phase des Vernetzungsprozesses bei etwa 10 min bis 15 min ab. Zu erklären ist dieses Phänomen mit einer verbesserten Beweglichkeit der noch nicht vernetzten polaren Gruppen im System. Die auftretende Volumenzunahme durch Temperaturerhöhung ermöglicht den Gruppen eine erleichterte Beweglichkeit im System. Die Folge ist eine Verbesserung der Absorptionsbereitschaft. Nach dieser ersten Phase steigen auch bei den im Ofen gehärteten Proben die Werte kontinuierlich an.

Der Anstieg der theoretischen Eindringtiefe ist mit dem Anwachsen des Vernetzungsgrades zu erklären. Mit dem Anstieg des Vernetzungsgrades nimmt die Anzahl der funktionellen Gruppen, die Mikrowellen dissipieren können, ab. Es stehen immer weniger polare Gruppen zur Ankopplung zur Verfügung. Diejenigen Gruppen, die bereits reagiert haben, haben ihre Beweglichkeit und Polarität reduziert oder ganz verloren. Für die restlichen noch freien polaren Gruppen wird die Beweglichkeit im vernetzten System schwieriger. Es kommt zu einer Reduzierung des Absorptionsverhaltens und größeren Eindringtiefen in das Material.

Für die Bauteildimensionierung und die Ermittlung der maximalen auszuhärtenden Schichtdicken ist die Ermittlung der theoretischen Eindringtiefe der Mikrowelle entscheidend. Die Temperaturabhängigkeit muss weiterhin berücksichtigt werden. Zusammenfassend gilt für jedes der untersuchten Materialien, dass:

- Temperaturen bis 80 °C die theoretische Eindringtiefe der Materialien verringern
- der Anstieg des Vernetzungsgrades im Laufe der Vernetzungsreaktion die theoretische Eindringtiefe der Mikrowellen erhöht.

Diese Effekte sind für den späteren Optimierungsprozess essentiell. Für den Aushärtungsprozess ist es äußerst wichtig, das Materialvolumen gleichmäßig zu erwärmen und die Bauteilgeometrie an die Eindringtiefen und das Materialgemisch anzupassen.

4.5.2 Übertragung der Ergebnisse auf die ISM Frequenz 5,8 GHz

Die Zusammenhänge der dielektrischen Eigenschaften bei 2,45 GHz werden zusammen mit den Werten der Frequenz 5,8 GHz bei 25 °C als Basis genommen, um die Abhängigkeiten auf die Frequenz 5,8 GHz zu übertragen.

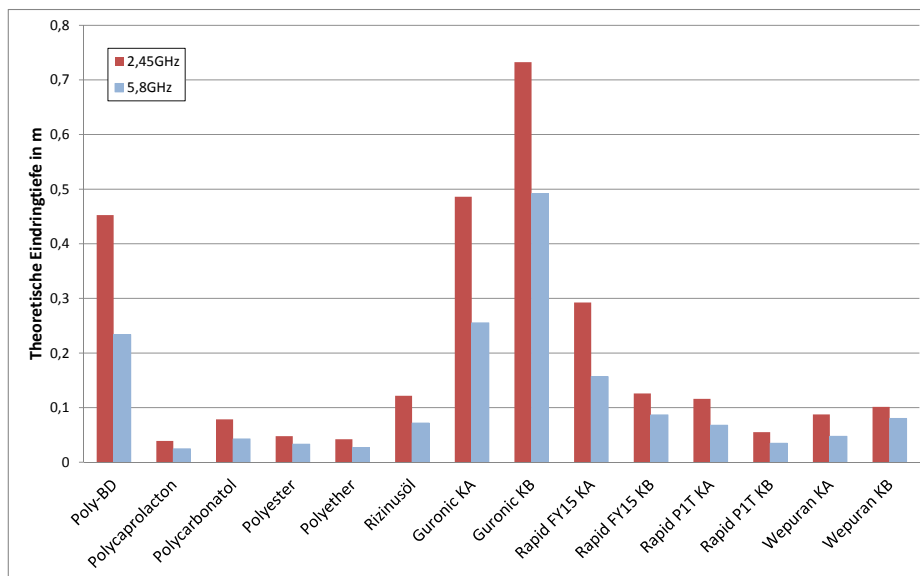


Abbildung 4.14.: Frequenzabhängigkeit der Eindringtiefe bei 25 °C

Auch bei der höheren Frequenz ist mit temperaturabhängigen Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften zu rechnen. Die temperaturbedingten Veränderungen hängen in gleicher Weise von der Temperatur und der chemischen Struktur der Materialien ab.

Die Messergebnisse unter Raumtemperatur zeigen, dass sowohl die Grundpolymere als auch die Einzelkomponenten der Gießharze aufgrund der niedrigeren Verlustzahlen bei 5,8 GHz schlechter an die höhere Frequenz ankoppeln. Eine Reduktion des Leistungsumsatzes ist zu erwarten. Die Temperaturabhängigkeit wird auch bei dieser Frequenz bestehen. Die Werte werden voraussichtlich bei leichter Temperaturerhöhung ansteigen und die Ankopplung an die Mikrowelle verbessert.

Aufgrund des mathematischen Zusammenhangs aus Gl. 2.7 ist die theoretische Eindringtiefe der Mikrowelle von den dielektrischen Eigenschaften des Materials abhängig. Einen Einfluss hat aber auch die verwendete Mikrowellenfrequenz. Sie steht in einem reziproken Zusammenhang zu der theoretischen Eindringtiefe. Diese ist demzufolge bei einer höheren Frequenz niedriger. Durch die geringeren Verlustzahlen der Materialien bei höherer Frequenz lässt sich dieser Effekt ausgleichen. Dennoch ergeben sich für die Frequenz 5,8 GHz niedrigere Eindringtiefen als bei 2,45 GHz, zu sehen in Abb. 4.14. Dargestellt ist ein Vergleich der Eindringtiefen der Grundpolymere und Einzelkomponenten im Frequenzvergleich bei 25 °C.

4.6 Fazit der analytischen Untersuchungen

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen zeigen, dass die Einzelkomponenten im Vergleich zu den Gemischen leicht veränderte Eigenschaftsprofile besitzen.

Die Thermogravimetrischen Analysen belegen zudem, dass unterschiedliche Zersetzungstemperaturen für die Einzelkomponenten existieren. Die Gemische besitzen generell ein trägeres Zersetzungsverhalten in Abhängigkeit zur Temperatur. Die Grenztemperaturen des Verarbeitungsprozesses werden durch das Verhalten der Einzelkomponenten bestimmt.

Die IR-Spektroskopie erweist sich als geeignetes Verfahren, um die Vernetzung zu visualisieren. Die Veränderungen der chemischen Strukturen können für alle vier Harzsysteme nachverfolgt werden und bilden die Basis, um das Verhalten der Materialien in der Mikrowelle mit der chemischen Struktur zu korrelieren. Die Bestimmung des strukturellen Aufbaus sowie der funktionellen Endgruppen ist möglich.

Die dielektrischen Eigenschaften zeigen, dass zwischen den Materialien Unterschiede messbar sind. Es zeigt sich für alle Grundpolymere, Einzelkomponenten und Gemische bis 80 °C ein parameterabhängiges Verhalten. Allgemein nehmen die Werte mit höheren Temperaturen zu, was auf ein verbessertes Ankoppeln an die Mikrowelle schließen lässt. Des Weiteren wird festgestellt, dass die Materialien theoretisch besser auf die niedrigere Mikrowellenfrequenz ansprechen. Die Verlustzahlen gehen mit wachsendem Vernetzungsgrad zurück. Ein reduziertes Ansprechverhalten und eine größere theoretische Eindringtiefe sind die Folge.

5 Absorptionsverhalten von Grundbausteinen, Einzelkomponenten und Gemischen – Praxisversuche

Die Absorptionsversuche werden zur Ermittlung der Temperaturentwicklung im Materialvolumen, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, durchgeführt.

Im ersten Abschnitt finden die Messungen zunächst an den Grundpolymeren der Harzkomponente sowie den Einzelkomponenten statt. Diese Untersuchungen erfolgen bei 300 W eingekoppelter Mikrowellenleistung, da bei dieser Leistungsstufe in Vorversuchen moderate Temperaturen für einen Vergleich erzielt wurden. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte aus drei durchgeführten Messreihen.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird der Einfluss von Prozessparametern auf das Absorptionsverhalten der Harzgemische analysiert. Variiert werden die Parameter Leistung, Frequenz und Einkopplungsintervall.

5.1 Temperaturentwicklung der Grundpolymere

Untersucht werden die in Kapitel 2.4.4 beschriebenen Grundpolymere Polybutadien, Polycaprolacton, Polycarbonatol, Polyester, Polyether und Rizinusöl. In Abb. 5.1a sind die Ergebnisse der Grundbausteine bei 2,45 GHz und in Abb. 5.1b für 5,8 GHz abgebildet. Dargestellt ist die maximale Temperatur der Komponente über der effektiven Einkopplungsdauer der Mikrowelle, vgl. hierzu Kapitel 3.3.

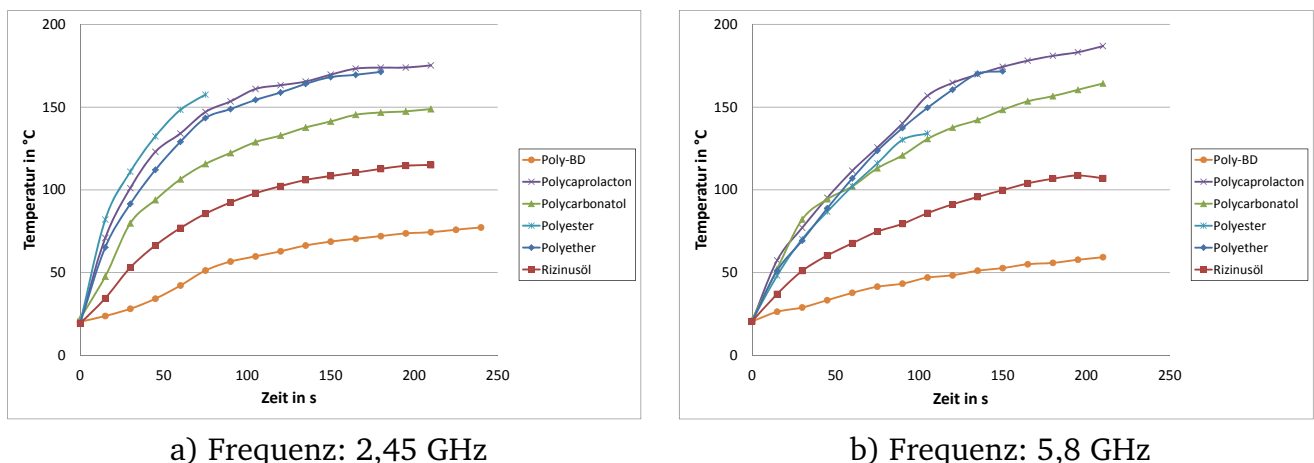


Abbildung 5.1.: Grundpolyole Temperaturentwicklung bei 300 W Gesamtleistung

Die Kurvenverläufe aller sechs Grundpolymere zeigen für beide Frequenzen eine ähnliche Charakteristik. Der Temperaturanstieg ist in der ersten Phase der Messung am deutlichsten, die Temperaturdifferenz zwischen zwei Messpunkten ist höher als bei Messungen in späteren Phasen der Messreihe. Anhand der Kurvenverläufe ist abzuleiten, dass sich die Kurven mit der

Zeit einem Endtemperaturwert annähern. Bei konstanten Prozessparametern werden sich die Materialien nicht weiter erwärmen und keine zusätzliche Energie absorbieren. Die Abkühlung während der Temperaturmessung wird durch das folgende Einkoppeln von neuer Energie ausgeglichen.

Die Grundbausteine Polyether, Polyester und Polycaprolacton setzen unter beiden Frequenzen am meisten Energie in Wärme um. Die Heizraten sind besonders in der ersten Phase der Messung vergleichsweise hoch. Alle drei Grundbausteine nähern sich einer ähnlichen Temperatur an. Diese liegt bei etwa 175 °C für die Frequenz 2,45 GHz.

Der Grundbaustein Polybutadien zeigt im Vergleich zu den anderen Grundbausteinen die niedrigsten Temperaturwerte der Versuche. Es ist ein langsamer kontinuierlicher Anstieg der Temperaturwerte für beide Frequenzen erkennbar. Es deutet sich bei den Ergebnissen eine Grenztemperatur zwischen 60 °C und 75 °C an. Das Rizinusöl koppelt besser als Polybutadien an die Mikrowelle an. Die Grenztemperatur liegt zwischen 110 °C und 120 °C. Der Grundbaustein Polycarbonatol zeigt in der ersten Phase ähnliche Heizraten wie die Grundbausteine Polyether, Polyester und Polycaprolacton. In der zweiten Phase der Messung zeigt sich für diesen Grundbaustein eine um etwa 20 °C niedrigere Grenztemperatur.

Ein Frequenzvergleich zeigt, dass die Grundbausteine Polybutadien, Polyester und Rizinusöl besser auf die Frequenz 2,45 GHz reagieren. Die Temperaturentwicklung während der Versuche und die abzuschätzende Grenzwerte sind höher als bei der Frequenz 5,8 GHz. Polycarbonatol zeigt bei 5,8 GHz etwas höhere Temperaturwerte. Für Polyether und Polycaprolacton lässt sich unter 2,45 GHz ein schnellerer Temperaturanstieg in der ersten Versuchsphase erkennen. Die gleichen Grenztemperaturen werden auch bei 5,8 GHz erreicht. Ein frequenzabhängiger Unterschied ist nicht erkennbar.

Die Ergebnisse stimmen mit den Werten der dielektrischen Messungen überein. Diese zeigen, dass die Grundbausteine Polyester, Polyether und Polycarbonatol bei beiden Frequenzen hohe Verlustzahlen besitzen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils zeigen sie im Vergleich ein gutes Ansprechen an die Mikrowelle. Die Analysen der dielektrischen Eigenschaften zeigen auch, dass der Grundbaustein Polybutadien geringere Verlustzahlwerte aufweist und damit schlechter Mikrowellenenergie absorbiert. Diese Erkenntnisse werden mit der Untersuchung des Absorptionsverhaltens bestätigt. Das Verhalten des Rizinusöls stimmt ebenfalls mit den Werten der dielektrischen Untersuchungen überein. Die einzigen Unterschiede bestehen beim Grundpolymer Polycarbonatol, dieses absorbiert im Verhältnis zu den gemessenen dielektrischen Werten die Mikrowellenenergie besser.

Die Ergebnisse der dielektrischen Eigenschaften zeigen, dass die Materialien bei 5,8 GHz geringere Verlustzahlen besitzen. Das Absorptionsverhalten müsste demzufolge geringer ausfallen. Dies kann lediglich für die Grundbausteine Polybutadien, Polyester und Rizinusöl bestätigt werden. Für Polyether und Polycaprolacton zeigen sich keine Unterschiede. Polycarbonatol reagiert sogar besser auf die höhere Mikowellenfrequenz.

5.2 Temperaturentwicklung der Einzelkomponenten

Die Untersuchungen der Einzelkomponenten der Polyurethane zeigen, dass Differenzen im Ankopplungsverhalten von Harz- und Härterkomponenten existieren. In Abb. 5.2a sind die Ergebnisse der Vergussmasse Rapid FY15 dargestellt. Die Härterkomponente reagiert mit höheren Temperaturwerten auf die eingekoppelte Mikrowellenenergie. Die Harzkomponente verhält sich

dagegen träger und absorbiert die Energie schlechter. Bei beiden Komponenten kann ein besseres Ansprechen auf die Frequenz 2,45 GHz festgestellt werden.

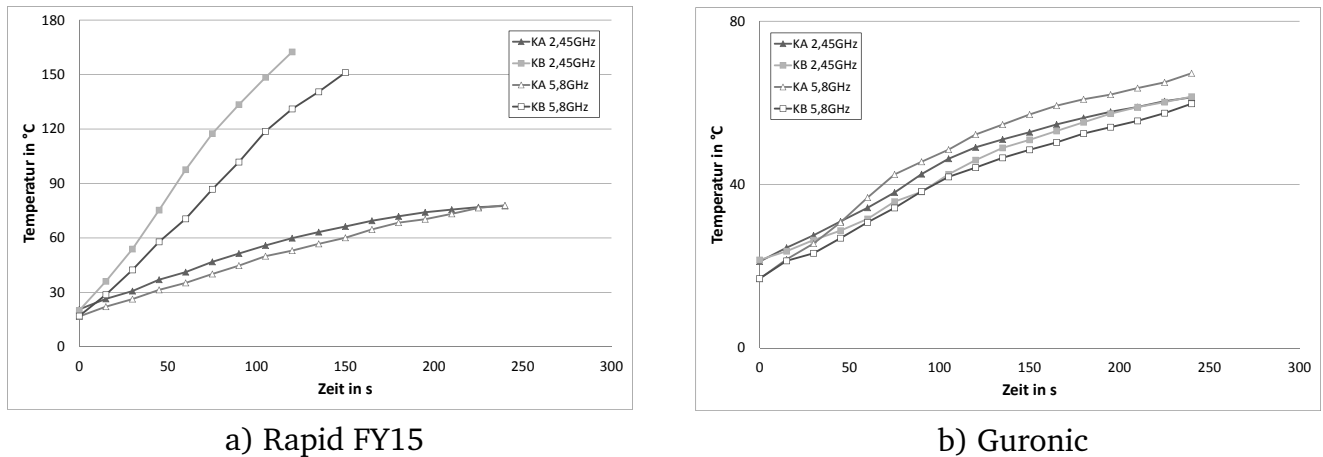


Abbildung 5.2.: Einzelkomponenten – Temperaturentwicklung bei 2,45 GHz und 5,8 GHz und 300 W

Die Ergebnisse der Vergussmassen Rapid P1T und Wepuran sind im Anhang in Abb. A.1a und Abb. A.1b aufgeführt. Auch bei diesen Vergussmassen reagieren die Harzkomponenten träger auf die Mikrowelle als die Härterkomponenten, die eine höhere Temperaturentwicklung aufweisen. Ein Vergleich zeigt, dass die Härterkomponenten generell besser auf die 2,45 GHz Frequenz reagieren. Die Harzkomponenten zeigen jedoch ein besseres Absorptionsverhalten für 5,8 GHz. Die Harzkomponente der Vergussmasse Wepuran reagiert auf die 5,8 GHz Frequenz so gut, dass sie in der ersten Phase der Messung höhere Temperaturwerte im Material aufweist als die Messungen der Härterkomponente. Dieser Effekt steht im Widerspruch zu den gemessenen Werten der dielektrischen Eigenschaften, die in Kapitel 4.4 auf ein besseres Ankoppeln an die Frequenz 2,45 GHz hindeuten.

Die Ergebnisse der Einzelkomponenten stimmen bis auf diese Ausnahme mit den Messungen der dielektrischen Eigenschaften überein. Die Härterkomponenten besitzen höhere Verlustzahlen und zeigen eine größere Temperaturentwicklung im Materialvolumen. Die Mischungsverhältnisse der Komponenten zeigen, dass der volumenbezogene Anteil an funktionellen Gruppen in der Härterkomponente höher ist als in der Harzkomponente. Die Harzkomponenten auf dieser Grundlage weniger Wärmeentwicklung zeigen.

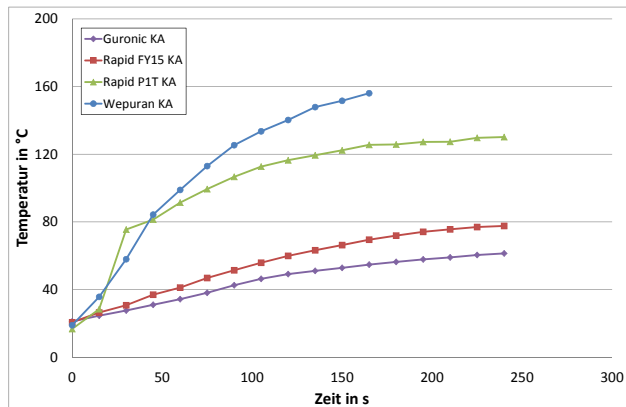
Die Komponenten der Kohlenwasserstoff-Vergussmasse Guronic besitzen ein fast identisches Absorptionsverhalten. Die Temperatur steigt langsam über die Prozesszeit an, siehe Abb. 5.2b. Die Temperaturen sind niedriger als bei den Polyurethanharzen. Die gewählte Mikrowellenfrequenz hat auf die Wärmeentwicklung in den Komponenten keinen Einfluss.

Das Verhalten erklärt sich ebenfalls mit der chemischen Struktur von Harz- und Härterkomponente. Das Mischungsverhältnis zwischen Harz und Härter beträgt bei dieser Vergussmasse 1:1, was auf gleiche Anteile an funktionellen Gruppen schließen lässt.

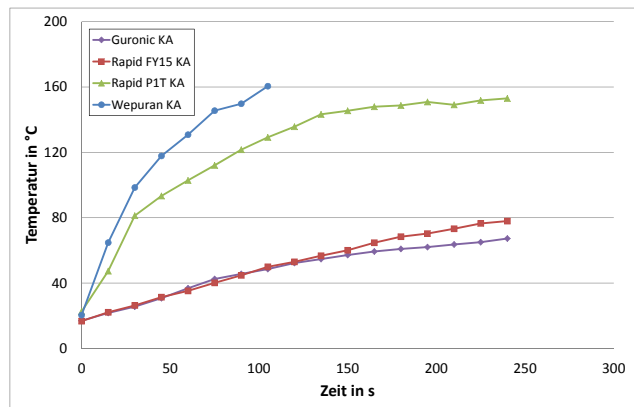
Das sich ähnelnde Absorptionsverhalten der Komponenten auf die Mikrowellenenergie erleichtert die Prozessierbarkeit dieser Vergussmasse in der Mikrowelle. Beide Komponenten setzen das gleiche Maß an Mikrowellenenergie in Wärme um. Die geringe Gesamterwärmung während des Versuchs um 40 °C bei einem Leistungseintrag von 300 W vereinfacht die Optimierung des Aushärtprozesses dieser Vergussmasse. Temperaturüberhöhungen können frühzeitig erkannt werden und so einer thermischen Zersetzung des Materials entgegen gewirkt werden.

5.3 Vergleich der Einzelkomponenten

Der Zusammenhang zwischen effektiver Einkopplungszeit der Mikrowelle und der entstehenden Wärme in den Harzkomponenten ist in Abb. 5.3 dargestellt. Im Vergleich der einzelnen Harzkomponenten bei einer eingekoppelten Gesamtleistung von 300 W bei 2,45 GHz und 5,8 GHz sind unterschiedliche Absorptionsverhalten erkennbar.



a) Frequenz: 2,45 GHz



b) Frequenz: 5,8 GHz

Abbildung 5.3.: Vergleich der Harzkomponenten bei 300 W

Die Temperaturentwicklung im Materialvolumen ist zum Beginn der Messung bei allen Harzkomponenten am größten. In späteren Phasen der Messung scheinen die Kurven sich eines Temperaturendwertes anzunähern. Die Harzkomponente der Vergussmasse Wepuran koppelt bei beiden Frequenzen am besten an und zeigt die höchsten Temperaturwerte während der Messung. Bereits nach kurzer Einkopplungsdauer erreicht diese Komponente den Grenzwert von 160 °C. Die Harzkomponente der Vergussmasse Rapid P1T koppelt in ähnlicher Weise an die Mikrowelle an, ihre Temperaturwerte sind jedoch etwas niedriger. Frequenzabhängig nähert sie sich Temperaturen zwischen 130 °C und 150 °C bei dieser Leistungsstufe an.

Der Temperaturanstieg ist bei den Harzen der Vergussmassen Guronic und Rapid FY15 vergleichsweise gering. Diese Harzkomponenten erreichen Endtemperaturen von 60 °C bzw. 80 °C. Eine eindeutige Frequenzabhängigkeit ist bei diesen Komponenten nicht erkennbar. Die Kurven steigen im Verlauf kontinuierlich mit der Zeit an.

Die Untersuchungen der Harzkomponente zeigen, dass die gemessenen Verlustzahlen mit dem ermittelten Absorptionsverhalten übereinstimmen. Die Polyether-Polyester-basierte Harzkomponente zeigt sowohl hohe Verlustzahlen als auch eine hohe Wärmeentwicklung im Materialvolumen. Ebenso verhält es sich mit der Harzkomponente der Vergussmasse Rapid P1T, deren Formulierung auf Polyester basiert. Im Vergleich der Harzkomponente der Vergussmasse Guronic mit dem Grundbaustein Polybutadien stimmen neben den dielektrischen Werten auch die Temperaturentwicklung im Materialvolumen überein.

Die Auswirkungen des zugesetzten Flammschutzmittels sind bei den Ergebnissen der Harzkomponente der Vergussmasse Rapid FY15 zu sehen. Diese ist ebenfalls auf Polyether-Polyesterbasis formuliert und sollte theoretisch das gleiche Verhalten aufweisen. Bereits die Ergebnisse der dielektrischen Verlustzahlen zeigen, dass das Verhalten durch das Flammschutzmittel verändert wird. Das Material zeigt niedrigere Verluste sowie ein trägeres Ansprechen auf die Mikrowelleneinkopplung.

Die Temperaturänderung im Volumen der Härterkomponenten zeigen Abb. 5.4a für die Frequenz 2,45 GHz und Abb. 5.4b für die Frequenz 5,8 GHz.

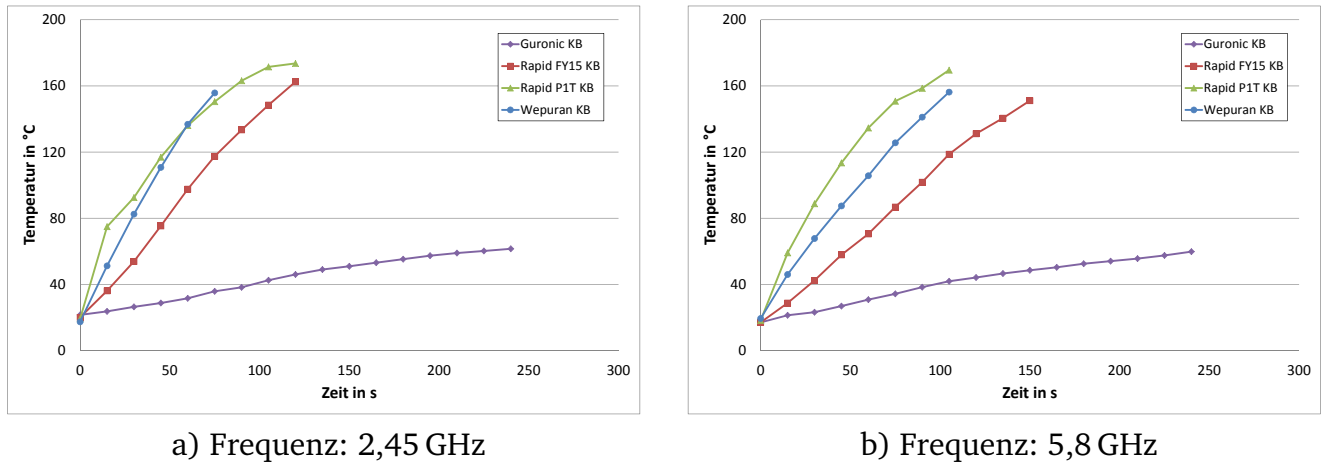


Abbildung 5.4.: Vergleich der Härterkomponenten 300 W

Die drei Härter der Polyurethanvergussmassen erreichen nach kürzester Zeit die gesetzte Temperaturgrenze von 160 °C. Die PMDI-Härter besitzen ein ähnliches Ankopplungsverhalten. Der HDI-Härter der Vergussmasse Rapid P1T zeigt im Vergleich einen etwas höheren Wärmeeintrag im Materialvolumen. Im Frequenzvergleich koppeln die Härter besser an die niedrigere Mikrowellenfrequenz an.

Die Härterkomponente des Kohlenwasserstoffharzes Guronic erreicht zum Ende der Messung Temperaturwerte von lediglich 60 °C. Sie besitzt volumenmäßig weniger funktionelle Gruppen und kann daher weniger Mikrowellenenergie dissipieren. Das Verhalten dieser Komponente ist frequenzunabhängig.

5.4 Korrelation des Absorptionsvermögens mit der chemischen Struktur

In Kapitel 4.3 werden die chemischen Strukturen, die das Absorptionsvermögen von Mikrowellen aufgrund ihrer Polarität und Beweglichkeit beeinflussen, aufgezeigt. Der Abgleich zwischen der Polarität und dem tatsächlichen Absorptionsvermögen erfolgt anhand der durchgeführten Versuche. Es werden sowohl die Ergebnisse der Grundpolymere als auch die der Einzelkomponenten der vier Gießharze berücksichtigt.

Die Praxisversuche zeigen unterschiedliches Verhalten der Materialien in Bezug auf das Dissipieren von Mikrowellenenergie. Sowohl die Untersuchungen der Grundbausteine der Polyolkomponenten als auch die Messungen an Einzelkomponenten zeigen, dass diese Effekte durch die Temperaturentwicklung im Materialvolumen messbar gemacht werden können. Die Randbedingungen der Versuche sind in Bezug auf Positionierung und eingekoppelter Leistung für alle Proben einheitlich. Unterschiede können deshalb auf die jeweilige chemische Struktur der Materialien zurückgeführt werden.

Als maßgeblich für die Absorption der Mikrowellenenergie ergeben sich drei Faktoren. Diese sind:

1. Art der funktionellen polaren Endgruppen
2. Chemischer Aufbau der Polymerketten

3. Anzahl der funktionellen und polaren Elemente bezogen auf das Volumen in Abhängigkeit der Kettenlänge.

Langkettige Strukturen mit verhältnismäßig wenig polaren Gruppen absorbieren weniger Energie als kurzkettige mit einem verhältnismäßig hohen Anteil an polaren Gruppen. Der Vernetzungsprozess wird bei diesen Untersuchungen außer Acht gelassen, da lediglich die reinen Harz- und Härterkomponenten sowie die Grundpolymere betrachtet werden.

5.4.1 Einfluss der chemischen Struktur der Grundpolymere

Alle untersuchten Grundpolymere besitzen die Eigenschaft eingebrachte Mikrowellenenergie in Wärme umzusetzen. Im Vergleich zeigen sie jedoch differente Absorptionseigenschaften.

Das prinzipielle Dissipieren von Mikrowellenenergie kann mit den jeweils vorhandenen Hydroxygruppen erklärt werden. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, ist diese funktionelle Gruppe besonders stark polar und besitzt dipolartige Eigenschaften. Es ist davon auszugehen, dass ausschließlich diese Gruppe beim Grundbaustein Polybutadien für die Wärmeentwicklung im Materialvolumen verantwortlich ist. Da Polybutadien im Vergleich langkettig ist, ist der Volumenanteil von funktionellen Gruppen gering und daraus resultierend auch die entstehenden Wärmeaufnahme über die Versuchszeit, vgl. Abb. 5.1.

Das vergleichsweise bessere Absorptionsverhalten der anderen Grundpolymere lässt sich sowohl durch einen größeren volumenbezogenen Anteil an Hydroxygruppen als auch durch das zusätzliche Vorhandensein von weiteren polaren Gruppen, welche die Dissipierung von Mikrowellen begünstigen, erklären. Zu sehen ist dies anhand des Grundpolyols Rizinusöl. Bei diesem Polyol ist die Kettenstruktur ebenfalls langkettig und das Makromolekül vergleichsweise groß. Neben den Hydroxygruppen tragen zusätzlich die in den Ketten befindlichen Esterstrukturen zur Wärmeentwicklung bei. Sowohl der Sauerstoff als auch die Carbonylgruppe, zu sehen in Abb. 2.14, erhöhen durch ihre Beweglichkeit die Wärmeentwicklung im Materialvolumen.

Generell ist zu erkennen, dass Polycaprolacton, Polyether und Polyester als Grundbaustein der Polyolkomponente am besten die Energie absorbieren. Dieser Effekt ist, wie in Abb. 5.1a und Abb. 5.1b zu sehen, von der eingekoppelten Frequenz unabhängig. Ein Abgleich mit den chemischen Strukturen dieser Grundpolymere zeigt, dass sie einen hohen Anteil an Carbonylverbindungen aufweisen. Ebenso spielen vorhandene Etherstrukturen eine Rolle, der Sauerstoff macht die Kette an dieser Stelle beweglich. Zusätzlich sind bei den Grundstoffen Polyester und Polycaprolacton Carbonylverbindungen an der Dissipierung der Mikrowellenenergie beteiligt.

5.4.2 Einfluss der chemischen Struktur der Einzelkomponenten

Die Harzkomponenten der Polyurethanvergussmassen zeigen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und der gemessenen dielektrischen Eigenschaften in Bezug auf die Temperaturentwicklung das zu erwartende Ergebnis. Ein Vergleich der Harzkomponente der Vergussmasse Wepuran mit den Grundpolymeren ergibt, dass sich ähnliche Temperaturwerte wie bei den Grundbausteinen Polyester und Polyether einstellen (vgl. Abb. 5.1 und Abb. 5.3).

Die Temperaturentwicklung entsteht demzufolge maßgeblich durch die Bewegungen der Carboxylgruppen, der Etherstruktur und durch das Dipolverhalten der Hydroxygruppen im Wechselfeld. In ähnlicher Weise verhält es sich bei dem Harz der Vergussmasse Rapid P1T. Das Harz

wird auf der Grundkomponente Polyester formuliert. Auch hier sind gleichartige Temperaturentwicklungen im Material, wie in dieser Grundkomponente festzustellen, siehe Abb. 5.1 und Abb. 5.3. Die Erwärmung erfolgt durch die Hydroxy- und Carbonylverbindungen.

Die Harzkomponente der Vergussmasse Rapid FY15 ist ebenfalls aus einem Gemisch aus Polyether und Polyester formuliert. Auf dieser Grundlage sind ähnliche Temperaturen wie bei der Harzkomponente der Vergussmasse Wepuran zu erwarten. Allerdings zeigt diese Harzkomponente ein trägeres Ansprechen auf die Mikrowelle. Die Komponente zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Grundpolymer Rizinusöl, vgl. Abb. 5.1 und Abb. 5.3. Die Abweichungen können zum einen an der Kettenlänge der Strukturen liegen. Zum anderen kann das zugegebene Flamm- schutzmittel das Absorptionsverhalten beeinträchtigen, da dieses in Rizinusöl eingebettet ist.

Die Harzkomponente der Vergussmasse Guronic ist ein Derivat aus Polybutadien. Dies lässt sich auch im Absorptionsverhalten der Mikrowellenenergie erkennen. Die Temperaturentwicklung ist fast die gleiche der Grundkomponente Polybutadien. Es ist davon auszugehen, dass zur Erwärmung lediglich die Hydroxygruppen relevant sind.

Die Härterkomponenten der Polyurethanvergussmassen besitzen Isocyanatgruppen, die das An- kopplungsverhalten bestimmen. Aufgrund der ähnlichen Funktionalität pro Volumen zeigen sich in den Auswertungen kaum strukturspezifische Unterschiede. Die Temperaturentwicklung der beiden PMDI-Härter und des HDI-Härters liegen in ähnlichen Temperaturbereichen, vgl. Abb. 5.4a. Dieses Verhalten ist frequenzunabhängig, auch bei der Frequenz 5,8 GHz, zu sehen in Abb. 5.4b, koppeln die drei Härter in ähnlicher Weise an die Mikrowelle an. Die geringste Tem- peraturentwicklung entsteht in der Härterkomponente der Vergussmasse Guronic. Dies ist bei beiden Frequenzen festzustellen und auf die Bewegung des Anhydridrings und der enthaltenen CO-Doppelbindungen zurück zu führen.

Aufgrund des Vernetzungsmechanismus, zu sehen in Abb. 3.7, ist bei dieser Komponente mit ei- nem stetigen Absorptionsverhalten aufgrund der entstehenden Carbonyl- und Carboxylgruppen zu rechnen. Der Anteil dieser Gruppen ist bezogen auf das Volumen relativ gering, dies liegt an den vergleichsweise hohen Kettenlängen. Die Temperaturentwicklung ist für diese Vergussmasse prozesstechnisch kontrollierbar.

5.5 Einfluss der Prozessparameter auf das Ankopplungsverhalten der Harzsysteme

Im Folgenden werden die Einflüsse der Prozessparameter auf die Vernetzung der Gießharze un- tersucht. Die relevanten Parameter sind: die Frequenz f , die eingekoppelte Leistung P und die Einwirkdauer t der Mikrowelle. Für jede Messreihe werden drei Messungen mit dem entspre- chenden Harzgemisch durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

5.5.1 Einfluss der eingekoppelten Leistung

Die Leistung der eingekoppelten Mikrowellenfrequenz ist entscheidend für die Umsetzung der Energie in Wärme. Die erreichbare Temperatur im Materialvolumen ist maßgeblich von der Leistung und von der Mikrowellenfrequenz abhängig. Die qualitativen Zusammenhänge der Leistungsstufen sind bei beiden Frequenzen identisch. Die Untersuchungen erfolgen unter aus- gewählten Leistungsstufen, die Tab. 3.1 zu entnehmen sind.

Für alle vier Vergussmassen ergibt sich eine Abhängigkeit der Temperaturen im Materialvolumen von der eingekoppelten Gesamtleistung. Für alle Materialien ist unabhängig von der gewählten

Leistung eine gleichartige Kurvencharakteristik zu erkennen. Besonders in der ersten Phase der Messung treten hohe Temperaturdifferenzen zwischen zwei Messpunkten auf. Die Steigungen der Kurven besitzen in diesem Bereich einen linearen Charakter. Mit zunehmender Zeit der Messung nähern sich die Materialien spezifischen Grenztemperaturen, die von der eingekoppelten Leistung abhängen.

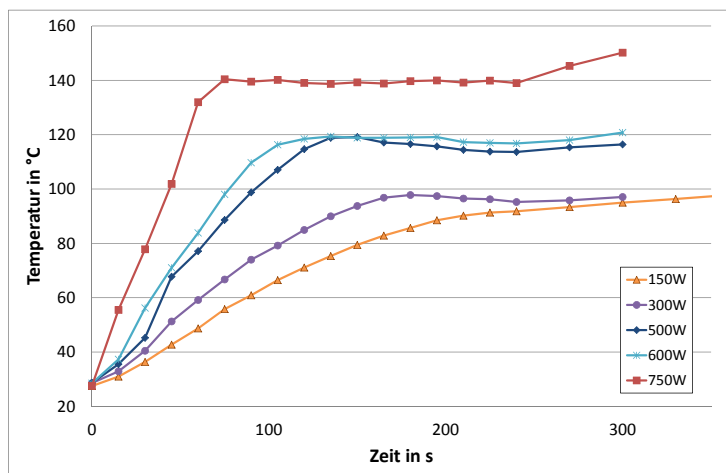


Abbildung 5.5.: Temperaturaufnahme Wepuran 2,45 GHz

In Abb. 5.5 sind die Ergebnisse der Vergussmasse Wepuran dargestellt. Sie zeigt hohe Temperaturanstiege zum Beginn der Messung. Je höher die gewählte Leistung ist, desto höher fällt die jeweilige Heizrate aus und desto schneller nähert sich die Kurve einer bestimmten Grenztemperatur an. Nach dem Anstieg zeigen die Kurven teilweise ein Maximum und fallen danach leicht ab. An diesem Punkt ist die Reaktionsrate am größten.

Die Temperaturkurve fällt danach leicht ab und pendelt sich unter konstanten Parametern auf einen festen Temperaturwert ein. Die Absorption der Mikrowelle gleicht die Abkühlung während der Temperaturmessung aus. In Abb. 5.6 sind die Abkühlraten von drei Wepuran Proben inklusive arithmetischer Mittelwert dargestellt. Es zeigt sich für diese Vergussmasse innerhalb von 40 s Messzeit eine durchschnittliche Abkühlung um etwa 15 °C. Diese Temperaturdifferenz wird durch die Absorption im nächsten Einkopplungsintervall wieder ausgeglichen, sodass die Temperatur konstant erscheint.

Die Vergussmasse absorbiert selbst nach abgeschlossener Vernetzung Mikrowellenenergie. Diesen Effekt zeigt die Kurve bei 750 W eingekoppelter Leistung in Abb. 5.5. Wird das Einkopplungsintervall verdoppelt, kommt es zu einem erneuten Temperaturanstieg. Im Fall der Vergussmasse Wepuran sind es die Carbonylgruppen und noch unvernetzte Gruppen der Harz- und Härterkomponente, die zur Absorption beitragen.

Die Ergebnisse der drei weiteren Vergussmassen zeigen ein ähnliches Verhalten zwischen eingekoppelter Leistung und sich entwickelnder Temperatur im Materialvolumen, die Ergebnisse sind im Anhang in Abb. A.2 bis Abb. A.4 dargestellt.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich eine Steigerung der Temperaturentwicklung in Bezug auf Zeit und Leistung zeigen. Mit größerer Leistung sind höhere Temperaturen im Material zu erzielen. Bemerkenswert ist, dass die Auswertungen keinen direkten Zusammenhang zwischen eingekoppel-

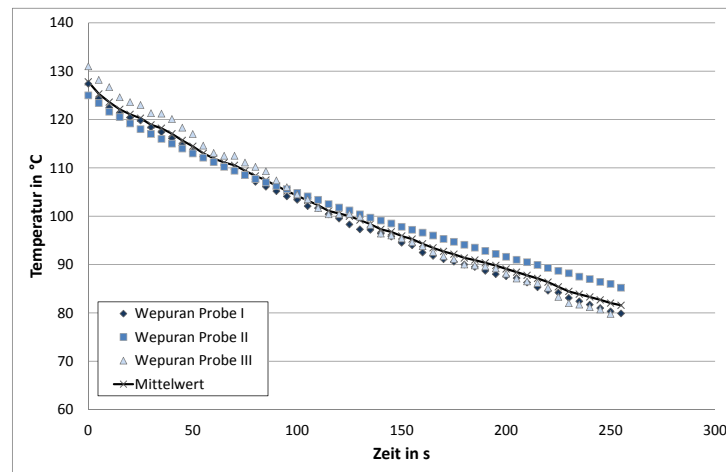


Abbildung 5.6.: Temperaturdifferenz während der Temperaturmessung – Wepuran

ter Leistung und erreichbarer Temperatur besitzen, die entstehende Wärme im Materialvolumen jedoch von der eingekoppelten Leistung abhängt. Es ist davon auszugehen, dass mit wachsendem Vernetzungsgrad auch dieser das Ankopplungsverhalten an die Mikrowelle beeinflusst. Die Ergebnisse der dielektrischen Messungen in Kapitel 4.5 zeigen, dass das Ankopplungsverhalten an die Mikrowelle mit steigendem Vernetzungsgrad abnimmt. Dies ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen. Das reduzierte Ankopplungsvermögen kann eine Ursache für den leichten Abfall und die Grenzwertausbildung der Messwerte sein. Aufgrund des steigenden Vernetzungsgrades können immer weniger freie polare Endgruppen Mikrowellenenergie dissipieren und die Beweglichkeit wird aufgrund der Vernetzung zusätzlich eingeschränkt. In den Versuchen wird ebenfalls gezeigt, dass selbst im vernetzten Zustand die Harze Mikrowellenenergie dissipieren.

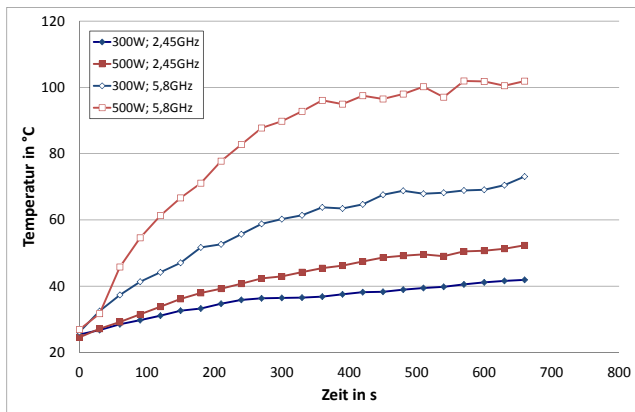
5.5.2 Vergleich der ISM-Frequenzen 2,45 GHz und 5,8 GHz

Der Anteil an der Gesamtleistung, der in der Probe umgesetzt wird, ist von der Feldverteilung und der Probenpositionierung in der Kammer abhängig. Anhand von Feldverteilungsaufnahmen wurden die Probenpositionen gewählt, in denen jeweils ein Maximum vorlag, zu sehen in Abb. 3.8b und Abb. 3.8c.

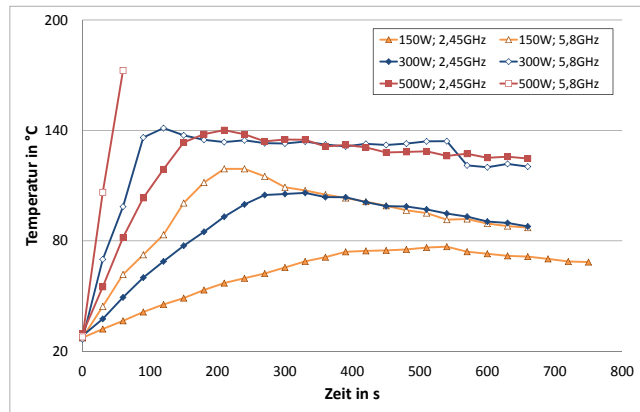
Die Berechnungen im folgenden Kapitel 5.6 zeigen, dass der Anteil der Leistung, der im Materialvolumen umgesetzt wird, bei der Frequenz 2,45 GHz bei etwa 5,3 % und bei der Frequenz 5,8 GHz bei etwa 16,8 % liegt. Diese Erkenntnisse sind bei der Auswertung der Ergebnisse zu berücksichtigen. Angegeben ist jeweils die in die Kammer eingekoppelte Gesamtleistung.

Die Vergussmassen zeigen bei der Ankopplung an die höhere Frequenz größere Temperaturentwicklungen im Materialvolumen. Dies ist sowohl bei dem Kohlenwasserstoff-Harz Guronic (vgl. Abb. 5.7a) als auch bei den drei Polyurethanharzen Rapid FY15 (vgl. Abb. A.5), Rapid P1T (vgl. Abb. A.6) und Wepuran (vgl. Abb. 5.7b) zu erkennen.

Die Kurvencharakteristik selbst ist von der Frequenz nicht betroffen. Es treten wie bei der Messung mit 2,45 GHz auch bei den Messungen mit 5,8 GHz zunächst lineare Anstiege der Temperatur in der ersten Messphase auf. Im Lauf der Messung und mit steigendem Vernetzungsgrad reduziert sich der Temperaturzuwachs. Es sind ebenfalls Annäherungen an einen



a) GURONIC



b) WEPURAN

Abbildung 5.7.: Temperaturentwicklung bei 2,45 GHz und 5,8 GHz

Temperaturwert zu erkennen. Die Vergussmasse Wepuran besitzt auch bei Untersuchungen im Frequenzbereich 5,8 GHz ein Maximum in ihrer Temperaturkurve, zu sehen in Abb. 5.7b. Die Grenzwerte der Temperaturen sind bei gleicher eingekoppelter Gesamtleistung in die Kammer für die Frequenz 5,8 GHz höher. Je geringer der Betrag der eingekoppelten Gesamtleistung in die Kammer ist, desto geringer fallen die frequenzabhängigen Unterschiede aus. Die Messungen der Vergussmassen Wepuran (vgl. Abb. 5.7b) und Rapid P1T (vgl. Abb. A.6) bei 5,8 GHz und einer eingekoppelten Leistung von 500 W erreichten nach kurzer effektiver Mikrowelleneinkopplungszeit die Grenzwerte von 160 °C.

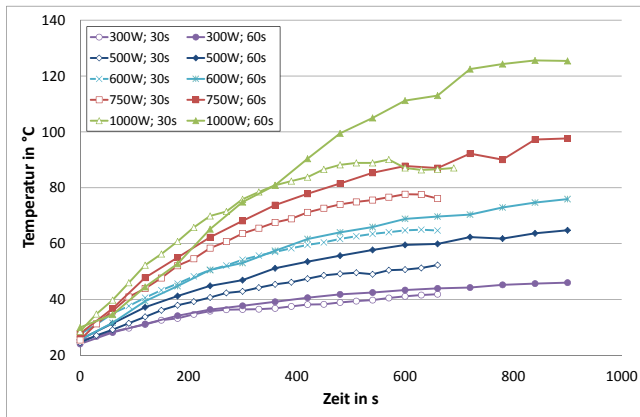
Zusammenfassung

Alle Vergussmassen zeigen eine höhere Ankopplungsbereitschaft unter Betrachtung der Gesamtleistung in der Mikrowellenkammer für die Frequenz 5,8 GHz. Die Berechnungen der effektiv umgesetzten Leistungsanteile in der Materialprobe zeigen, dass die inhomogene Feldverteilung in der Kammer unterschiedliche Randbedingungen bewirkt. Der Leistungsanteil im Materialvolumen der Frequenz 2,45 GHz ist geringer als der Anteil der Frequenz 5,8 GHz. Dies ist, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, bei der Bewertung der Ergebnisse zu beachten. Die Ergebnisse der dielektrischen Messungen und die Untersuchungen der Einzelkomponenten mit einer anderen Feldverteilung bestätigen, dass die Dissipierung von Mikrowellen bei niedrigerer Frequenz höher ist als bei einer höheren Frequenz. Die Ergebnisse zeigen, dass für die Prozessoptimierung die tatsächlich im Materialvolumen umgesetzte Leistung entscheidend ist.

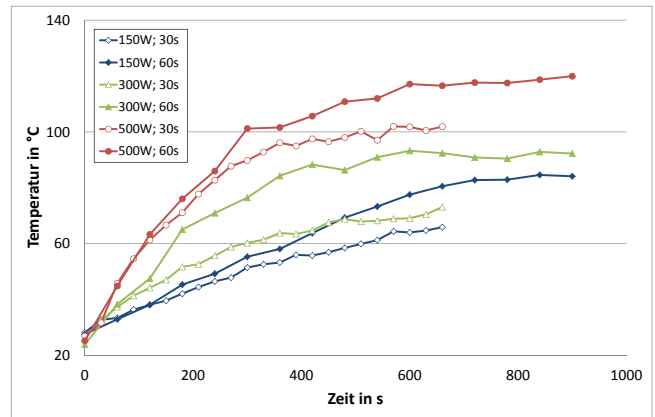
5.5.3 Einfluss des Einkopplungsintervalls

Der Einfluss des Einkopplungsintervalls wird als weiterer Prozessparameter variiert und analysiert. Messungen mit 30 s und 60 s Intervallen effektiver Mikrowelleneinkopplung werden durchgeführt und untereinander verglichen.

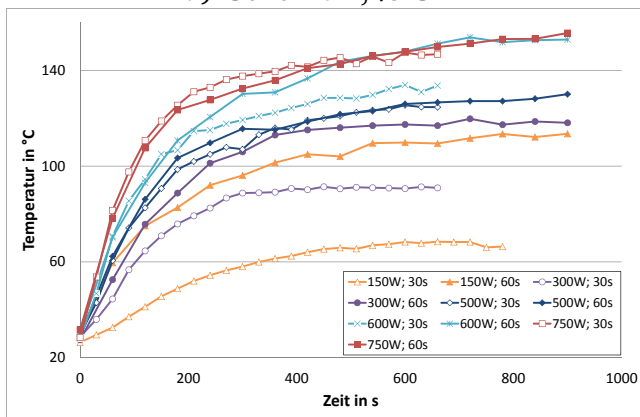
Das Einkopplungsintervall der Mikrowelle hat bei der Temperaturentwicklung in der ersten Prozessphase nur einen geringen Einfluss. Für die Vergussmasse GURONIC zeigt sich, dass gerade zu Beginn der Messung die Dauer der Mikrowelleneinkopplung kaum eine Rolle spielt, zu sehen in Abb. 5.8a.



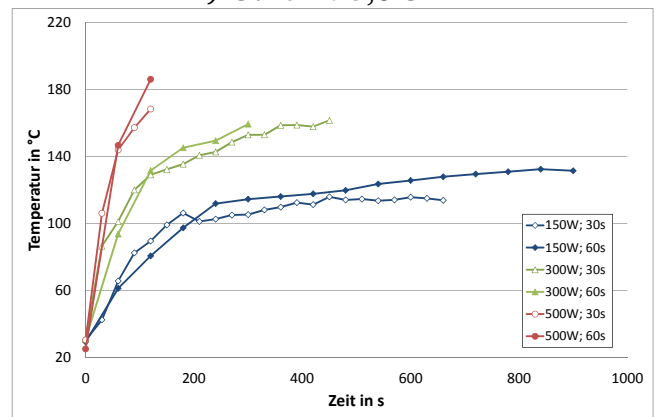
a) Guronic 2,45 GHz



b) Guronic 5,8 GHz



c) Rapid P1T 2,45 GHz



d) Rapid P1T 5,8 GHz

Abbildung 5.8.: Temperaturaufnahme Guronic und Rapid P1T bei Intervallen von 30 s und 60 s

Die erzielte Temperatur ist für alle aufgenommenen Leistungsstufen bis etwa 360 s Einkopplungszeit nahezu identisch. In der folgenden Phase ist zu erkennen, dass mit 60 s Intervallen höhere Temperaturwerte erzielbar sind. Bei beiden Einkopplungsintervallen ist die Tendenz zu einer Grenztemperatur zu sehen. Diese Zusammenhänge sind frequenzunabhängig feststellbar. In Abb. 5.8b ist für die Frequenz 5,8 GHz ebenfalls zu erkennen, dass das Intervall in der ersten Prozessphase keine Auswirkungen auf die Temperaturentwicklung hat. Im weiteren Prozessverlauf ist jedoch auch bei dieser Frequenz mit höheren Grenztemperaturen zu rechnen. Die Vergussmasse Rapid FY15 zeigt ein ähnliches Verhalten in Bezug auf den Prozessparameter Einkopplungsintervall. Die Ergebnisse sind für 2,45 GHz in Abb. A.7a und für 5,8 GHz in Abb. A.7b dargestellt.

Die Ergebnisse der Vergussmasse Rapid P1T zeigen, dass der Einfluss des Einkopplungsintervalls bei dieser Vergussmasse geringer ist. In Abb. 5.8c sind die Werte für 2,45 GHz und in Abb. 5.8d für 5,8 GHz dargestellt. Die Vergussmasse Rapid P1T verhält sich in etwa so wie die Vergussmasse Wepuran, deren Ergebnisse in Abb. A.7c und Abb. A.7d zu finden sind. Bei beiden Materialien ist der Unterschied zwischen 30 s und 60 s Einwirkung bei der Frequenz 5,8 GHz minimal. Gerade in den ersten Phasen des Prozesses sind die Einkopplungsintervalle bei beiden Frequenzen unbedeutend. Ein Effekt stellt sich erst im späteren Versuchsabschnitt ein. Hier ist bei niedrigen Leistungsstufen mit größeren Temperaturdifferenzen zu rechnen.

Der Leistungsanteil in der Probe ist bei der Frequenz 5,8 GHz größer, daher erreichen die Proben nach relativ kurzer Prozesszeit die Grenztemperatur von 160 °C und die Messung wird, bevor sich eine konstante Temperatur einstellt, abgebrochen.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich beurteilen, dass das Einkopplungsintervall der Mikrowelle zum Beginn des Prozesses keine Auswirkung auf die Temperaturentwicklung im Materialvolumen besitzt. Im linearen Anstiegsbereich der Temperaturkurven werden nach gleicher effektiven Dauer der Mikrowelleneinkopplung gleiche Temperaturwerte erzielt.

In späteren Phasen des Prozesses werden mit einem längeren Einkopplungsintervall höhere Grenztemperaturen erreicht.

5.5.4 Fazit aus den Absorptionsmessungen – Prozessparameter

Die Einflüsse der untersuchten Prozessparameter: Leistung, Frequenz und Einkopplungsintervall der Mikrowelle zeigen keine materialspezifischen Unterschiede.

Es werden folgende Zusammenhänge aus den Untersuchungen ermittelt:

- Die Kurvencharakteristik zeigt, dass in der ersten Phase mit hohen Heizraten zu rechnen ist. In späteren Phasen der Messung nähern sich alle Kurven einem jeweiligen Grenztemperaturwert an.
- Die beaufschlagte Leistungsstufe hat Auswirkungen auf die Temperaturentwicklung im Material. Je höher die eingekoppelte Leistung in das Volumen ist, desto höher ist die sich einstellende materialabhängige Temperatur.
- Unter Betrachtung der eingekoppelten Gesamtleistung in die Mikrowellenkammer sind bei der Frequenz 5,8 GHz höhere Temperaturentwicklungen im Materialvolumen aufzunehmen. Unter Berücksichtigung der berechneten effektiven Leistungsanteile, die im Materialvolumen ankommen und unter Einschluss der Ergebnisse aus den dielektrischen Messungen ist von einem besseren Absorptionsverhalten bei 2,45 GHz auszugehen.
- Das Einkopplungsintervall hat im ersten linearen Bereich der Temperaturentwicklung keine signifikante Auswirkung auf die Temperaturentwicklung. Bei Betrachtung der effektiven Einkopplungszeit sind die Messkurven nahezu identisch. In späteren Prozessphasen lassen sich mit einem längeren Einkopplungsintervall höhere Temperaturen erzielen. Eine zusätzliche Temperaturerhöhung ist selbst nach Erreichen der Grenztemperatur durch eine Intervallverlängerung umsetzbar.
- Die sich einstellende Temperatur im Materialvolumen hängt damit von den Parametern: Frequenz, Leistung, Einkopplungsintervall und dem generellen Absorptionsverhalten des Materials ab.
- Materialien absorbieren auch nach abgeschlossener Vernetzung weiter Energie und wandeln diese in Wärme um.

5.6 Berechnung der in die Materialprobe eingekoppelten Leistungsanteile

Aufgrund der inhomogenen Feldverteilung ist es wichtig zu bestimmen, welcher Anteil der eingekoppelten Gesamtleistung letztendlich im untersuchten Materialvolumen ankommt. Die Berechnungen werden wie in Kapitel 3.4 beschrieben durchgeführt und die frequenzabhängigen Anteile berechnet.

Mittels Saphirmethode wird die spezifische Wärmekapazität der Grundbausteine, der Einzelkomponenten und der Gemische bestimmt [85]. Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazitäten erfolgt bei den Temperaturstufen 60 °C, 70 °C und 80 °C.

Die errechneten Werte der spezifischen Wärmekapazität c_p der Grundpolymere zeigt Tab. A.1 im Anhang. Erwartungsgemäß steigen die Werte der spezifischen Wärmekapazität zu höheren Temperaturen leicht an [86]. Ein Vergleich mit den umgesetzten Temperaturen der Einzelkomponenten ergibt, dass die Grundpolymere mit niedrigerer spezifischer Wärmekapazität besser an die Mikrowelle ankoppeln als Grundpolymere mit höherer spezifischer Wärmekapazität.

In Tabelle A.2 sind die spezifischen Wärmekapazitäten c_p der Harz- und Härterkomponenten sowie der unvernetzten Gemische eingetragen. Aus den Werten ist ersichtlich, dass die Differenzen der Wärmekapazitäten zwischen Einzelkomponenten und Gemischen betragsmäßig gering sind. Tendenziell sind die Werte der Gemische etwas geringer als die der Einzelkomponenten.

Aus den Wärmekapazitätswerten c_p und der Temperaturdifferenz ΔT der Proben innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls Δt kann die tatsächlich in den Proben umgesetzte Energie P_{Probe} bestimmt werden. Aufgrund des Zusammenhangs aus Gl. 2.6 ist die Leistung, unter gleichen Randbedingungen, wie Volumen, Frequenz und Feldverteilung, lediglich von der Verlustzahl ϵ'' linear abhängig. Damit ergibt sich folgender in Gl. 5.1 gegebener Zusammenhang, der für alle bei gleicher Leistungsstufe durchgeführten Versuche gilt:

$$\frac{P_{Probe}}{\epsilon''} = konst \quad (5.1)$$

Die Ergebnisse zeigen, dass dieser Zusammenhang für die untersuchten Vergussmassen als gültig angenommen werden kann. Setzt man die von der Verlustzahl unabhängigen Leistungen in Relation zur Gesamtleistung der Anlage, kann der Wirkungsgrad η in der Materialprobe nach Gl. 5.2 ermittelt werden.

$$\eta = \frac{P_{Probe}}{\epsilon'' \cdot P_{Kammer}} \quad (5.2)$$

In Tabelle 5.1 sind die gemittelten Ergebnisse für die Gemische der Vergussmassen bei 2,45 GHz dargestellt, diese sind für die Untersuchungen in Kapitel 5.5 relevant. Hierbei handelt es sich jeweils um einen Mittelwert aus zehn Messungen bei unterschiedlichen Leistungsstufen. Im Bereich des Probenvolumens kommen nach dieser Berechnung etwa 5,3 % der in die Kammer eingespeisten Gesamtleistung an. Aufgrund von Umbauten an der Anlage werden sowohl die Einzelkomponenten als auch die Grundpolymere bei einer veränderten Feldverteilung aufgenommen. Die umgesetzten Leistungsanteile für diese Untersuchungen sind für die Grundpolymere in Tabelle 5.1 aufgeführt. Es zeigt sich, dass bei diesen Untersuchungen der Leistungsanteil, der in der Probe umgesetzt wurde, höher war. Der Anteil, der in der Probe umgesetzt wurde, liegt bei durchschnittlich 18,4 %. Diese Unterschiede sind bei der Auswertung der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Tabelle 5.1.: Wirkungsgrad im Bereich der Materialprobe bei 2,45 GHz

Material	η	Material	η
Guronic	0,0564	Polybutadien	0,1765
Rapid FY15	0,0515	Polycaprolacton	0,1716
Rapid P1T	0,0514	Polycarbonatol	0,1782
Wepuran	0,0533	Polyester	0,2127
		Polyether	0,1752
		Rizinusöl	0,1894

Tabelle 5.2.: Wirkungsgrad im Bereich der Materialprobe bei 5,8 GHz

Einstellungen	η
5,8 GHz, 150 W, 30 s	0,1583
5,8 GHz, 150 W, 60 s	0,1532
5,8 GHz, 300 W, 30 s	0,2023
5,8 GHz, 300 W, 60 s	0,1618

Die Untersuchungen für die Frequenz 5,8 GHz werden an den Einzel- und Grundkomponenten durchgeführt, sind jedoch aufgrund der gleichen Randbedingung sowohl für die Untersuchungen der Einzelkomponenten und Grundbausteine als auch für die Untersuchungen der Gemische als gültig anzunehmen. Die Wirkungsgrade der jeweiligen Einstellungen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Anteil, der effektiv in der Materialprobe durchschnittlich bei dieser Frequenz umgesetzt wird, 16,8 % beträgt. Das bedeutet, dass die Untersuchungen der Einzelkomponenten und Grundbausteine als vergleichbar in Bezug auf die Frequenzeinflüsse gelten. Bei den Untersuchungen der Gemische in Kapitel 5.5 ist zu berücksichtigen, dass der Anteil, der bei der Frequenz 5,8 GHz umgesetzt ist, etwa dem Dreifachen des Anteils bei 2,45 GHz entspricht.

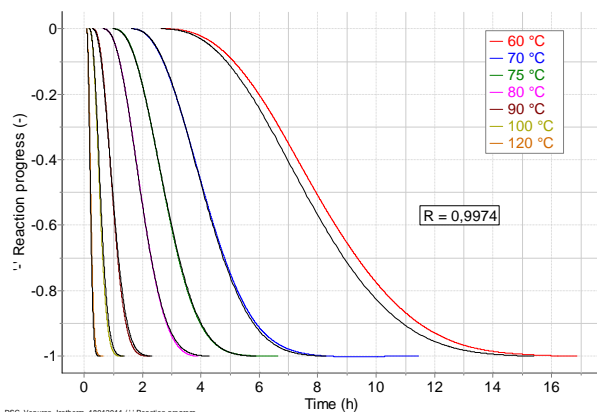
6 Isotherme und dynamische Simulation des Vernetzungsprozesses

Zur Darstellung des Reaktionsverlaufes und des Umsatzes in Abhängigkeit von Temperatur und den Prozessparametern des Mikrowellenprozesses wird zunächst eine Simulation auf der Datenbasis von isothermen DSC-Untersuchungen durchgeführt. Die Temperaturen sind Tab. 3.2 zu entnehmen. Die Simulationsergebnisse zeigen, wie der Reaktionsprozess durch eine höhere Prozessstemperatur beschleunigt werden kann. Auf dieser Basis sind Vorhersagen für weitere Temperaturstufen möglich.

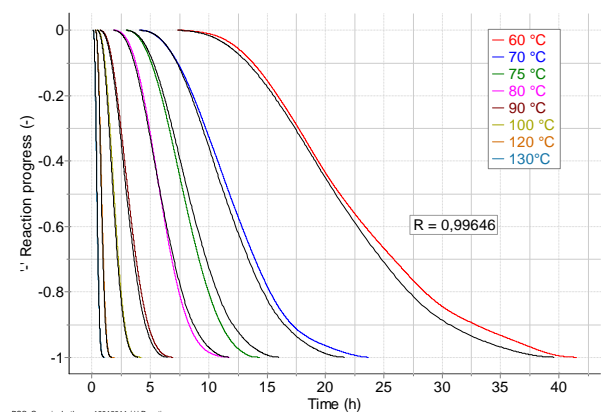
Im zweiten Schritt werden die Messwerte der Praxisversuche in die Simulation implementiert und der Reaktionsfortschritt in Abhängigkeit der Prozessparameter berechnet.

6.1 Darstellung der reaktionskinetischen Zusammenhänge auf Basis isothermer DSC-Untersuchungen

Die Ergebnisse der Simulation werden an der Vergussmasse Guronic und exemplarisch für die Polyurethane an der Vergussmasse Wepuran gezeigt. Die Vergussmassen Rapid FY15 und Rapid P1T zeigen ein ähnliches Verhalten, die Ergebnisse sind in Anhang A aufgeführt.



a) Wepuran



b) Guronic

Abbildung 6.1.: Reaktionsumsatz über der Zeit, Vergleich mit Simulation

In Abb. 6.1a und Abb. 6.1b sind der Reaktionsumsatz der untersuchten DSC-Messungen sowie die Ergebnisse der zugehörigen Simulation aufgetragen. Für die Polyurethanvergussmassen ist ein einstufiger Reaktionsprozess bei allen durchgeführten isothermen Messungen festzustellen. Die Messungen der Vergussmasse Guronic zeigen unter hohen Temperaturen ebenfalls einstufigen Charakter. Unter niedrigeren Temperaturen bildet sich eine weitere Stufe in der Reaktionsumsatzkurve aus. Anders als bei den Polyurethanen erfolgt die Vernetzung der Vergussmasse Guronic, zuerst öffnet sich der Anhydridring und danach kommt es zur Vernetzung mit der

Hydroxygruppe des Polybutadiens. Diese beiden Schritte überlagern sich während der Vernetzung. Unter hohen Temperaturen laufen die Reaktionen schneller ab und die beiden Schritte überlagern sich. Durch eine niedrigere Temperatur werden die beiden Schritte anhand von Reaktionsstufen sichtbar.

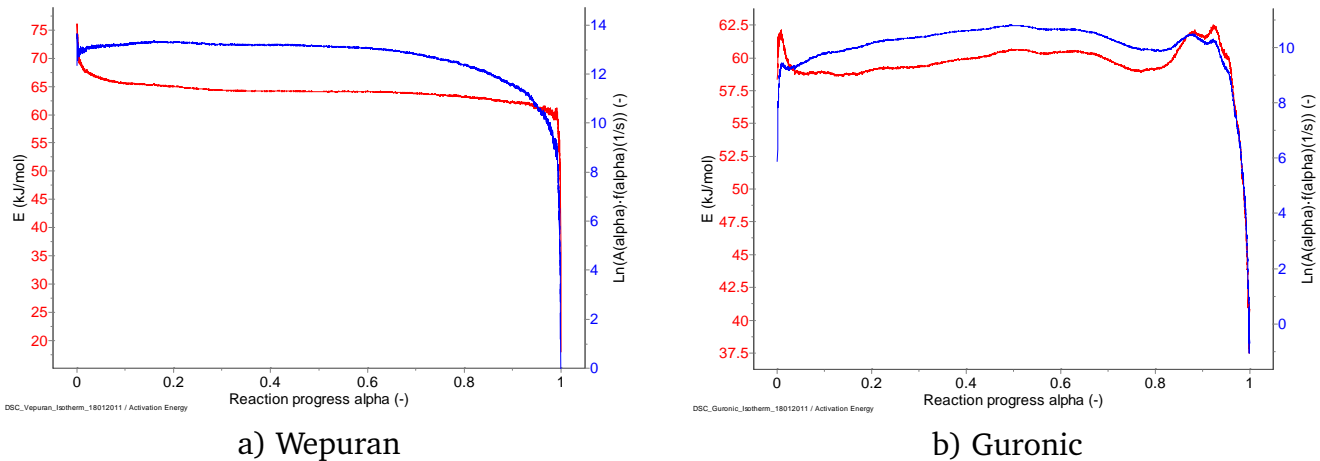


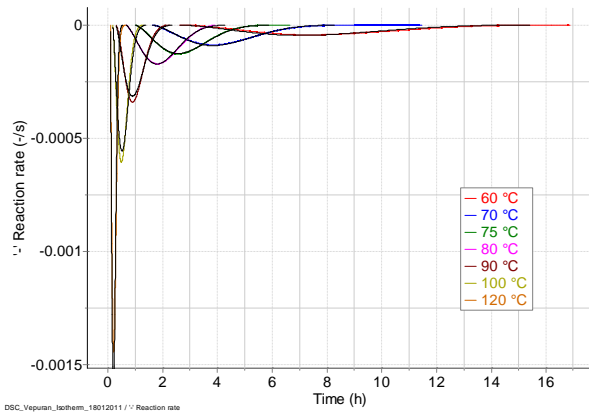
Abbildung 6.2.: Aktivierungsenergie

Die Zweistufigkeit des Prozesses ist ebenfalls im Verlauf der Aktivierungsenergie der Vergussmasse Guronic in Abb. 6.2b sichtbar. Im Bereich von 80 % des Reaktionsumsatzes sind Schwankungen zu erkennen. Etwa beim gleichen Umsatzgrad ist die zweite Stufe bei der 60 °C-Kurve der Vergussmasse Guronic erkennbar. Da dieser Effekt lediglich bei niedrigeren Temperaturen zu beobachten ist, wird der Einfluss auf die Vorhersage der Prozessoptimierung als gering eingestuft. Die Polyurethanvergussmassen besitzen trotz eines Bogens zum Beginn und Ende der Reaktion einen linearen Verlauf der Aktivierungsenergien, zu sehen für die Vergussmasse Wepuran in Abb. 6.2a. Der konstante Verlauf bestätigt die Einstufigkeit der Reaktion.

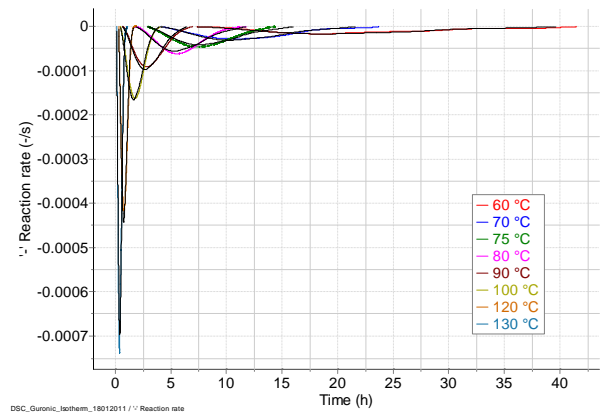
Die Ergebnisse zeigen bei allen vier Vergussmassen eine Temperaturabhängigkeit des Reaktionsprozesses. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Für Temperaturen unter 80 °C nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab. Das Verhalten bestätigt die Gültigkeit des Arrhenius-Ansatzes zur Beschreibung der temperaturabhängigen Vernetzungsreaktion. Der Vergleich mit den Simulationen in Abb. 6.1a und Abb. 6.1b zeigt, dass sich die Vernetzungsreaktion mit der Simulation beschreiben lässt. Die Kurven der realen Messung zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Simulation. Die Korrelationskoeffizienten R sind für alle Vergussmassen größer 0,996. Die Simulation beschreibt das Materialverhalten in Bezug auf die Vernetzungsreaktion, sodass die Prognose für andere Temperaturen sowie die Simulation des Reaktionsumsatzes mit den Werten aus Praxisversuchen übereinstimmt.

Die temperaturabhängigen Reaktionsraten sind für die Harze Wepuran und Guronic in Abb. 6.3a und Abb. 6.3b dargestellt. Zu sehen ist, dass die Peakhöhe und -breite der Umsatzkurve von der Temperatur abhängt. Je höher die Temperatur ist, desto schmaler und höher fällt der Peak aus. Unter niedrigeren Temperaturen erweitert sich die Peakbreite bei einer gleichzeitigen Reduktion der Höhe.

Die Ergebnisse der Vorhersagen für weitere isotherme Bedingungen zeigen, welche Reaktionsverkürzungen durch eine gesteigerte Temperatur zu erreichen sind. Die Vorhersagen werden für isotherme Temperaturbedingungen zwischen 100 °C und 150 °C ermittelt. Dies ist der Temperaturbereich, der auch während des Mikrowellenprozesses im Material angestrebt wird. In



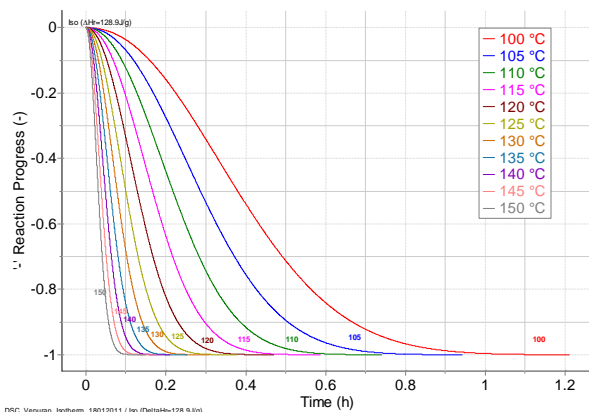
a) Wepuran



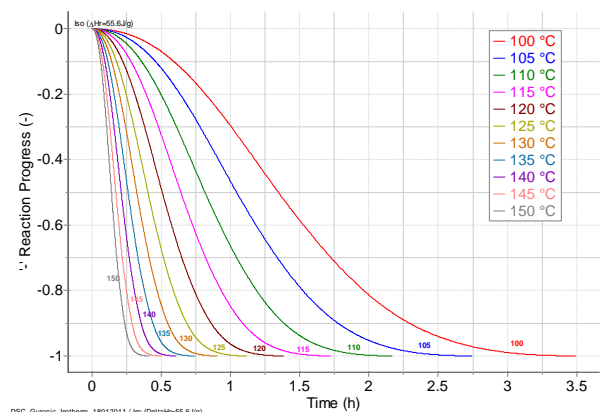
b) Guronic

Abbildung 6.3.: Reaktionsrate

Abb. 6.4a und Abb. 6.4b sind die Ergebnisse der Vorhersage für die Vergussmassen Wepuran und Guronic dargestellt. Alle Vergussmassen zeigen ein Potenzial, die Vernetzung durch erhöhte Temperatur zu beschleunigen und die Reaktionszeit zu reduzieren.



a) Wepuran



b) Guronic

Abbildung 6.4.: Isotherme Vorhersage 100 °C – 150 °C

In Tab. 6.1 sind die Optimierungspotenziale für isotherme Aushärtbedingungen unter 80 °C, 120 °C und 150 °C für alle Vergussmassen zusammengefasst.

Unter isothermen Bedingungen sind Zeitersparnisse von bis zu 90 % theoretisch realisierbar. Der Vergleich der simulierten Reaktionszeiten mit den festgelegten Temperaturen aus den Datenblättern ergeben für die in der DSC ermittelten Werte verlängerte Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz. Die Differenzen erklären sich mit der geringen Einwaage von 20 mg – 30 mg für die DSC-Untersuchungen. Im Vergleich dazu sind die Datenblattwerte für 100 g Vergussmasse bestimmt. Die Vernetzungsgeschwindigkeit reduziert sich mit abnehmender Masse bzw. einem verkleinerten Oberflächen-Volumen-Verhältnis.

6.1.1 Übertragung der isothermen Simulation auf den Mikrowellenprozess

Eine isotherme Prozessführung ist aufgrund der Charakteristik der Mikrowelleneinkopplung im Gegensatz zur Ofenaushärtung nicht ohne weiteres möglich. Wie in Kapitel 5.5 zu sehen, ist

Tabelle 6.1.: Aushärtezeiten unter isothermen Bedingungen

Material	Datenblatt 80 °C	Gemessen 80 °C	Vorhersage 120 °C	Vorhersage 150 °C
Rapid FY 15	20 min	28 min	120 - 150 s	40 s
Rapid P1T	60 min	75 min	5 - 6 min	90 s
Wepuran	2,5 h	3,5 h	20 min	6 min
Guronic	8 h	10 h	60 - 70 min	25 min

bei der Mikrowellenerwärmung mit hohen Heizraten und großen Temperaturdifferenzen innerhalb von wenigen Sekunden zu rechnen. Die Grenztemperaturen für die Harz- und Härterkomponenten liegen, wie in Kapitel 4.1 ermittelt, bei etwa 130 °C–150 °C. Oberhalb dieses Temperaturwertes finden bereits Zersetzungsprozesse statt, die in einem vorzeitigen Materialabbau resultieren. Die Vorhersagen unter isothermen Bedingungen von 100 °C bis 150 °C zeigen zwar ein großes theoretisches Optimierungspotenzial, jedoch ist dabei die prozesstechnische Umsetzbarkeit zu überprüfen.

Um die Übertragbarkeit auf den Mikrowellenprozess zu untersuchen und die theoretischen Optimierungspotenziale zu bestätigen, werden im nächsten Schritt dynamische Simulationen des Vernetzungsprozesses durchgeführt. Als Basis dienen die Temperaturkurven aus den Praxisversuchen. Die Aufheizcharakteristik der Probe unter Mikrowelleneinstrahlung und das Abkühlverhalten nach Unterbrechung der Energiezufuhr sind dabei berücksichtigt.

6.2 Dynamische Simulation des Vernetzungsprozesses aus Praxisversuchen

Anhand der in Kapitel 5.5 ermittelten Ergebnisse wird eine dynamische Simulation des Aushärteprozesses mittels der Software *Thermokinetics* durchgeführt. Als Simulationsbasis dienen die Ergebnisse der isothermen Untersuchungen. Die aufgenommenen Temperaturen der in der Mikrowelle gehärteten Proben werden zusammen mit der entsprechenden Heizrate und Einwirkdauer der Mikrowelle implementiert. Im Anschluss erfolgt die Simulation der Reaktion.

In Abb. 6.5 ist exemplarisch das Ergebnis einer dynamischen Simulation der Vernetzung einer Wepuran-Probe dargestellt. Die Messreihe erfolgte bei einer Frequenz von 2,45 GHz mit einer Leistung von 500 W und einem Ankopplungsintervall von je 30 s. Zwischen den Einkopplungsintervallen liegen Pausen zur Temperaturmessung. Die Pausenlängen werden mit jeweils 40 s in der Simulation berücksichtigt, zu sehen ist dies in einem stufenförmigen Kurvenverlauf der Temperaturwerte. Der Temperaturanstieg zwischen zwei Punkten wird vereinfacht als linear angenommen. Die Ergebnisse der Simulation sind: die sich ergebende Reaktionsrate und der Fortschritt des Reaktionsprozesses über der Zeit. Die Reaktionsrate zeigt einen Reaktionspeak. Die maximale Reaktionsrate wird zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur gemessen. Danach fällt die Reaktionsrate ab und erreicht nach vollständiger Vernetzung den Wert null.

Anhand der Kurvencharakteristik des Reaktionsfortschrittes ist zu erkennen, dass für das Initiieren der Reaktion ein gewisses Maß an Mikrowellenenergie in Wärme umgesetzt werden muss. Erst nach 2,5 min Prozesszeit ist eine Reaktionsrate festzustellen.

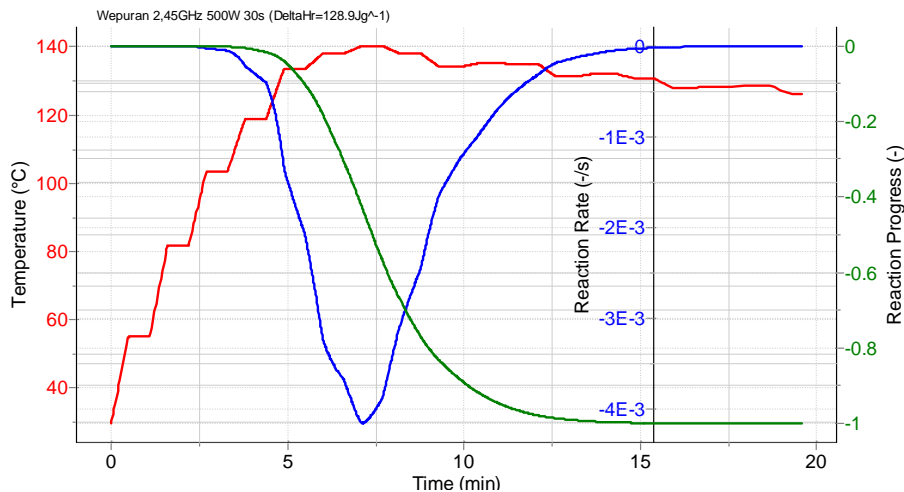


Abbildung 6.5.: Ergebnisse dynamische Simulation Wepuran 2,45 GHz, 500 W, 30 s

6.2.1 Ergebnisse der dynamischen Simulation

Die Ergebnisse der Simulation sind in Abb. 6.6 zusammenfassend für die Vergussmassen dargestellt. Für jede Vergussmasse ist zum einen der Prozessfortschritt und zum anderen die Reaktionsrate über der Prozesszeit aufgetragen. Zu sehen sind jeweils die simulierten Kurven auf Basis der Praxisversuche in der Mikrowellenkammer ermittelt bei einem Einkopplungsintervall von 60 s. Die Reaktionsdauer ist von der gewählten Frequenz und der zugehörigen Leistungsstufe abhängig. Zu erkennen ist, dass die Reaktion unter der Mikrowellenfrequenz 5,8 GHz bei gleicher Leistung schneller abläuft. Zu erklären ist dies an dem größeren Leistungsanteil, der in der Materialprobe umgesetzt werden kann. Da dieser Effekt die Praxisversuche beeinflusst hat, ist dieser Aspekt auch bei den Simulationsergebnissen zu berücksichtigen.

Der Reaktionsverlauf kann für alle Vergussmassen durch eine höhere Leistungsstufe beschleunigt werden. Eine höhere Leistungsstufe hat dabei eine höhere Reaktionsrate zur Folge. Vom Reaktionsablauf ist an den Stellen der Minima die Reaktionsrate am höchsten. Je höher die gewählte Leistungsstufe ist, desto schmaler und ausgeprägter ist der Reaktionspeak. Unter niedriger Leistungseinkopplung sind nur sehr schwache und vergleichsweise breite Reaktionspeaks erkennbar.

Die Ergebnisse zeigen, dass für die Vergussmasse Rapid P1T alle Reaktionen im untersuchten Prozessintervall abgeschlossen sind vgl. Abb. 6.6e und Abb. 6.6f. Die Kurven der Vergussmasse Wepuran sind die Kurven unter hoher Leistungseinkopplung vorzeitig abgebrochen, während Kurven unter niedriger Leistungsstufe noch nicht vollständig ausgehärtet sind, vgl. Abb. 6.6g und Abb. 6.6h. Ebenso verhält es sich für die Vergussmasse Rapid FY15. Bei dieser sind im niedrigen Leistungsbereich die Reaktionen noch nicht abgeschlossen, siehe Abb. 6.6c und Abb. 6.6d. Die Simulation der Vergussmasse Guronic bestätigt das Verhalten der Praxisversuche. Es zeigt sich bei dieser Vergussmasse eine vergleichsweise langsame Wärmeentwicklung im Material und demzufolge ein träges Ansprechen auf die Mikrowelle. Die Ergebnisse in Abb. 6.6a und Abb. 6.6b zeigen, dass der Reaktionsverlauf bei keinem der Praxisversuche vollständig abgeschlossen ist. Der maximale Umsatz beträgt 70 %.

Anhand der Ergebnisse zeigt sich, dass eine beschleunigte Reaktion durch die Absorption von Mikrowellen realisierbar ist. Es ist ersichtlich, dass eine höhere Leistungsstufe nicht nur höhere Temperaturen im Material erzeugt, sondern dadurch auch die Reaktion schneller abläuft. Im

Vergleich zu den Temperaturwerten aus den Praxisversuchen lässt sich anhand der Reaktionsumsätze ebenfalls erkennen, dass die Frequenz 5,8 GHz bei gleicher eingekoppelter Gesamtleistung höhere Temperaturen und schnellere Reaktionsabläufe im Material erzeugt.

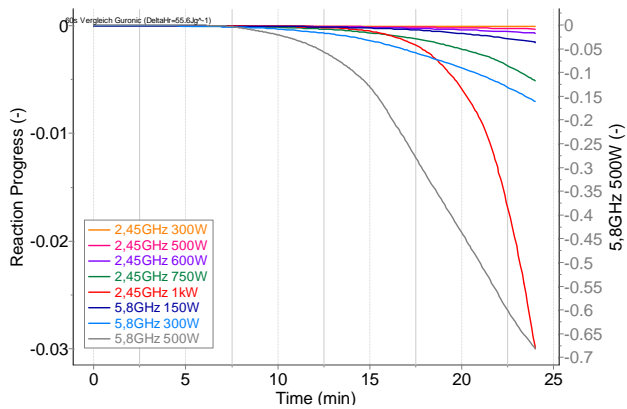
6.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Auf Basis der Simulationen ergeben sich folgende in Tab. 6.2 zusammengefasste Ergebnisse. Zu sehen sind die benötigten Zeitspannen bis zum vollständigen Reaktionsumsatz einer bestimmten Frequenz- und Leistungseinstellung. Im Fall eines vorzeitigen Abbruchs aufgrund zu hoher Prozesstemperaturen, ist zusätzlich der bis zum Abbruch stattgefundene Reaktionsfortschritt als Wert aufgeführt. Für eine noch unvollständige Vernetzung sind die prozentualen Umsätze bis zum Ende der Messung nach 25 min eingetragen. Für alle Vergussmassen ist theoretisch ein erhebliches Einsparpotenzial in Bezug auf die Gesamtprozesszeit zu erreichen. Es ist jedoch zu beachten, dass ein überhitztes Material nicht in der herkömmlichen Weise vernetzt. Die auftretenden Abweichungen sind Blasenbildungen mit gleichzeitiger Volumenvergrößerung sowie Verfärbungen der Vergussmasse. In Tab. 6.2 sind jeweils die Werte hervorgehoben, die eine prozesstechnisch anwendbare Kombination aus Leistung und Frequenz darstellen. Berücksichtigt werden muss bei den Ergebnissen die ungleichen Feldstärkeverteilungen in Abhängigkeit der Frequenz.

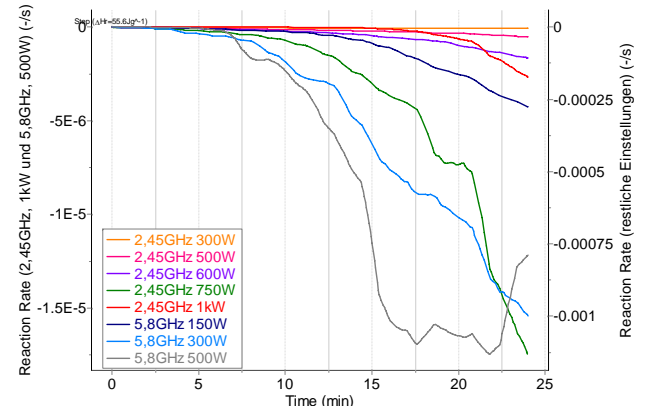
Tabelle 6.2.: Simulation der benötigten Prozesszeiten /Reaktionsumsätze auf Basis der Praxisversuche

Material	T	f	P					
	80 °C	[GHz]	150 W	300 W	500 W	600 W	750 W	1 kW
Guronic	8 h	2,45	-	0,009%	0,03%	0,06%	0,5%	3%
Guronic	8 h	5,80	0,002%	0,007%	70%	-	-	-
Rapid FY15	20 min	2,45	-	15%	30%	97%	12,5min	5min
Rapid FY15	20 min	5,80	98%	12min	6min	-	-	-
Rapid P1T	1 h	2,45	20min	15min	12min	9min	8min	-
Rapid P1T	1 h	5,80	13min	5min	2,3min	-	-	-
Wepuran	2,5 h	2,45	6%	34%	16min	13min	3,2min (83%)	-
Wepuran	2,5 h	5,80	88%	3,2min (34%)	1,5min (32%)	-	-	-

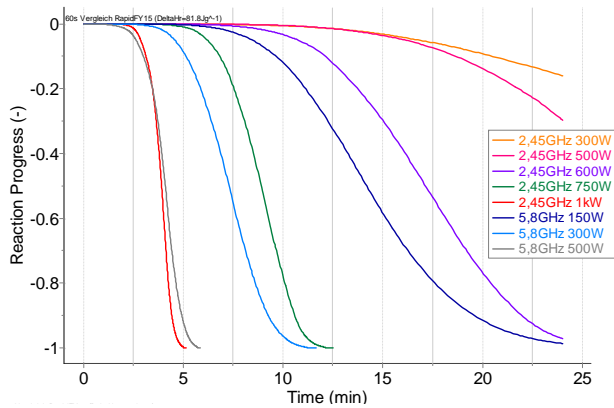
Es zeigt sich, dass bei der Vergussmasse Guronic keine vollständige Vernetzung erreicht wird. Für die Vergussmasse Rapid FY15 sind Zeiteinsparungen von 40 %, für die Vergussmasse Rapid P1T von etwa 75 % zu erreichen. Das größte Potenzial ist bei der Vergussmasse Wepuran festzustellen. Einsparungen von mehr als 85 % sind theoretisch möglich.



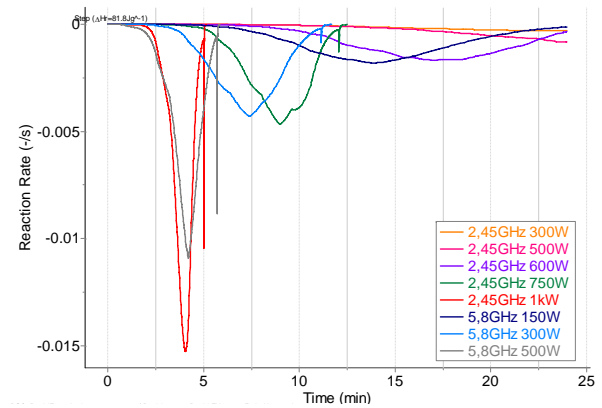
a) Guronic – Reaktionsfortschritt



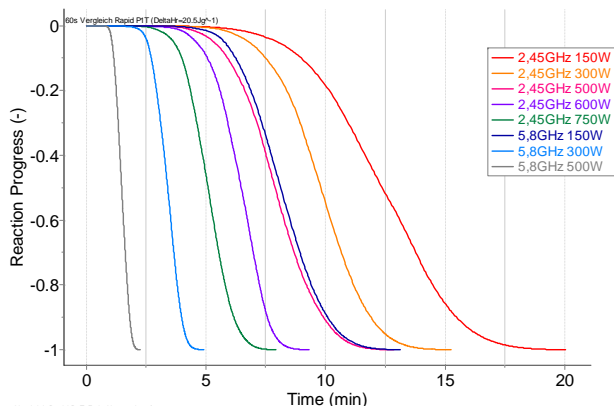
b) Guronic – Reaktionsrate



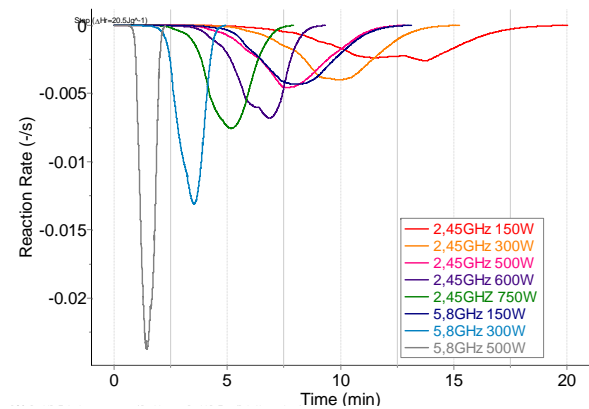
c) Rapid FY15 – Reaktionsfortschritt



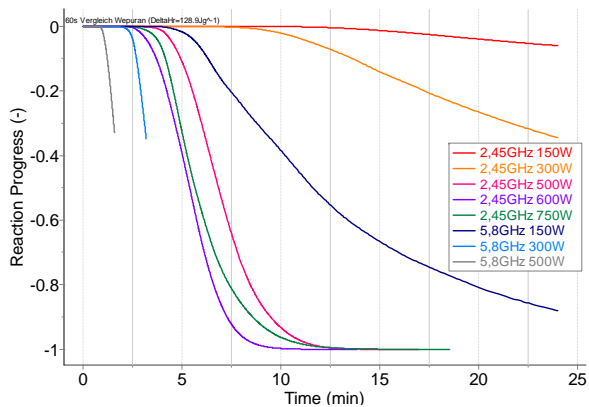
d) Rapid FY15 – Reaktionsrate



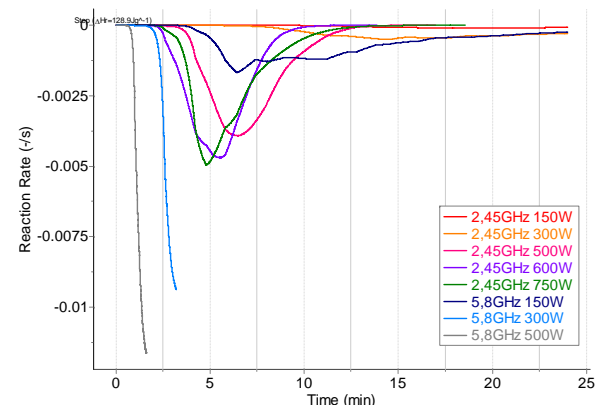
e) Rapid P1T – Reaktionsfortschritt



f) Rapid P1T – Reaktionsrate



g) Wepuran – Reaktionsfortschritt



h) Wepuran – Reaktionsrate

Abbildung 6.6.: Simulation der Praxisversuche



7 Quantitative Analyse des Vernetzungsprozesses auf Basis des Lambert Beer'schen Gesetzes

Im Folgenden werden die Ergebnisse der dynamischen Simulation mit Werten einer statischen Simulation ergänzt. Das Ziel ist hierbei den Einfluss der Mikrowellen auf die chemische Struktur festzustellen, aber auch der Unterschied zwischen den einzelnen Aushärteverfahren zu ermitteln.

Weiterhin werden die Werte dieser Simulation auf Basis des Lambert Beer'schen Gesetzes, beschrieben in Kapitel 3.6, mit den Werten der Shore Härte 00 korreliert.

Zur Analyse der Vernetzung wird, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, die IR-Spektroskopie verwendet. Für die Auswertung sind Normierungsbanden festzulegen [83]. Dafür eignen sich die Kohlenwasserstoffbanden der aliphatischen Polyolstrukturen oder aromatische Strukturen der Härterkomponente. Der Vernetzungsprozess der untersuchten Harzsysteme wurde bereits in Kapitel 4.2 infrarotspektroskopisch analysiert. Daraus ergeben sich für die vier Vergussmassen folgende in Tab. 7.1 aufgeführten Normierungsbanden. Die Normierung der restlichen Banden des Spektrums auf die Normierungsbande erfolgt mit der Software *TQ Analyst* der Firma *Thermo Fisher Scientific* [83].

Tabelle 7.1.: IR-Banden für Normierung der Absorptionswerte

Vergussmasse	Chemische Verbindung	Normierungsbande [cm ⁻¹]
Guronic	C=C (Alkene)	966
Rapid FY15	aromatische Struktur des Härters C=C	967
Rapid P1T	Deformationsschwingung CH ₂	1 464
Wepuran	aromatische Struktur des Härters C=C	966

Zum Vergleich werden die Vernetzungen mittels Mikrowellenenergie bei 2,45 GHz und 5,8 GHz jeweils bei einer Leistung von 300 W sowie die Aushärtung im Ofen bei 80 °C benutzt. Die Analyse der Vernetzung bei Raumtemperatur wird abhängig vom Material untersucht.

7.1 Relevante Banden zur Analyse

Für die Analyse sind Banden relevant, die über den Vernetzungsprozess eindeutige Veränderungen zeigen. Der Vernetzungsprozess lässt sich bei den Polyurethanvergussmassen am besten anhand der Abnahme der Isocyanatbande im Wellenzahlbereich um 2 272 cm⁻¹ durchführen.

Unter allen drei Vergussmassen zeigt sich die Absorption in diesem Bereich durch einen deutlichen Peak. Der Anteil der zur Schwingung anregbaren funktionellen Isocyanatgruppen am Gesamtsystem reduziert sich mit der Vernetzung.

Ist das Mischungsverhältnis exakt, ist der Restanteil der Isocyanatbande ein Maß für den bestehenden Restgehalt an unvernetzter Härterkomponente. Hat die Bande keinerlei Intensität, ist davon auszugehen, dass der Vernetzungsprozess vollständig abgeschlossen ist. Es ist anzumerken, dass selbst in vollständig vernetzten Polyurethanproben immer noch mit Restanteilen des Härters zu rechnen ist. Der Vernetzungsprozess ist auch nach der Ofenbehandlung noch nicht vollständig abgeschlossen. Als Anhaltswert dient der im Datenblatt gegebene Zeitwert bei einer festen Temperatur.

Neben der Isocyanatgruppe wird durch den Vernetzungsprozess auch der Anteil der Hydroxygruppen im Gemisch reduziert. Diese Hydroxyverbindungen charakterisierende Bande lässt sich in den aufgenommenen Spektren oft nicht eindeutig identifizieren. Ein klarer Peak ist für diese Verbindung nicht zu detektieren. Teilweise wird diese Bande zusätzlich von der anwachsenden NH-Valenzschwingung der Polyurethangruppe überlagert, sodass diese für die Analyse nicht in Frage kommt. Im Falle der drei Polyurethanmassen wird die Isocyanatbande für die Auswertung herangezogen.

Tabelle 7.2.: IR-Banden für Normierung der Absorptionswerte

Vergussmasse	Chemische Verbindung	Analysebande [cm ⁻¹]
Guronic	Anhydridring	1 863
	Carbonylgruppe C=O	1 709
Rapid FY15	Isocyanat N=C=O	2 272
	C-O	1 220
Rapid P1T	Isocyanat N=C=O	2 272
	Deformationsschwingung N-H	1 520
Wepuran	Isocyanat N=C=O	2 272
	Deformationsschwingung N-H	1 539

Durch den Verbrauch der Isocyanat- und Hydroxygruppen aufgrund der Vernetzungsreaktion bilden sich parallel neue Verbindungen, die Bestandteil der Urethangruppe sind. Wie bereits in Kapitel 4.2 gezeigt, steigen die Absorptionswerte dieser Banden mit wachsendem Vernetzungsgrad bei den isocyanathaltigen Vergussmassen an und können ebenfalls zur Beschreibung des vernetzenden Systems herangezogen werden. Die sich ausbildenden Verbindungen sind beispielsweise die NH-Verbindung, die Carbonylgruppe und die CO-Verbindung der Urethangruppe.

Zur qualitativen Beurteilung des Vernetzungsverhaltens wird für jede Vergussmasse eine dieser Banden ausgewählt. Ausschlaggebend ist hierbei, dass diese Bande möglichst freistehend ist. Überschneidungen mit anderen Banden können die Aussagekraft der Analyse negativ beeinträchtigen.

Eine Sonderstellung der Analysen nimmt das Kohlenwasserstoffharz Guronic ein. Bei ihm ist keine dominierende Bandenveränderung für die Analyse erkennbar. Für die Auswertung werden Banden des Anhydridrings und der Carbonylbande herangezogen, die sich während der Vernetzungsreaktion verändern.

Die für die Analyse herangezogenen Banden sind in Tab. 7.2 den jeweiligen Vergussmassen zugeordnet.

7.1.1 Analyse der Isocyanatbande als Messgröße des Vernetzungsgrades

Die Normierung der Messwerte erfolgt auf dem Absorptionswert der noch unvernetzten Vergussmassen bei $2\,272\text{ cm}^{-1}$. Der prozentuale Umsatz an Isocyanatgruppen im Gesamtsystem kann damit anhand der aufgenommenen IR-Spektren berechnet werden.

Für jede untersuchte Vergussmasse wird der Vergleich zwischen vier Aushärtevarianten: Raumtemperatur, 80 °C , 300 W bei $2,45\text{ GHz}$ und 300 W bei $5,8\text{ GHz}$ durchgeführt.

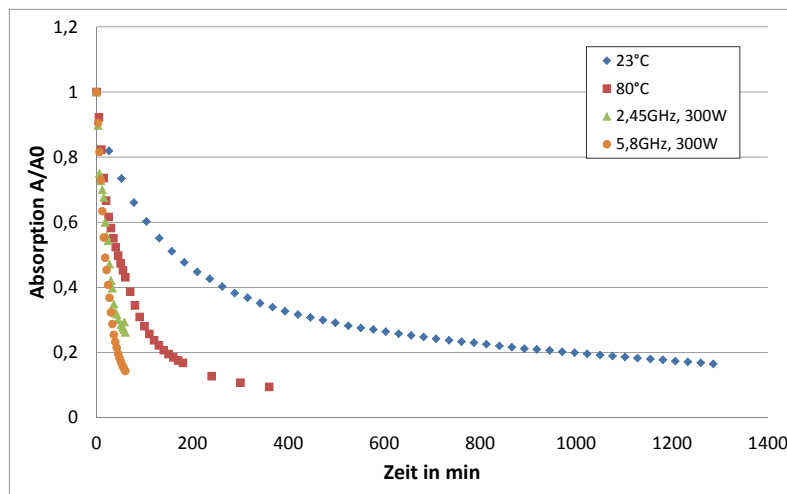


Abbildung 7.1.: Wepuran Absorptionsveränderung der Isocyanatbande $2\,272\text{ cm}^{-1}$

Alle Vergussmassen zeigen eine Reaktion, die bei allen Aushärtevarianten einen charakteristisch vergleichbaren Kurvenverlauf besitzt. In Abb. 7.1 ist das Ergebnis der Analyse für die Vergussmasse Wepuran dargestellt, die Ergebnisse der Vergussmassen Rapid FY15 und Rapid P1T sind in Abb. A.11 und Abb. A.12 gezeigt. In der ersten Phase der Vernetzungsreaktion findet eine zunächst starke Abnahme der Restabsorption statt. Die Reaktionsrate nimmt mit steigendem Vernetzungsgrad ab. In den Diagrammen nähern sich die Kurven einem Grenzwert. Idealerweise wäre die Grenzrestabsorption der untersuchten vernetzenden Systeme null, was einem idealen Mischungsverhältnis und einer vollständigen Vernetzung entspricht. Es ist allerdings davon auszugehen, dass selbst nach abgeschlossener Vernetzung immer noch funktionelle Isocyanatgruppen und Hydroxygruppen im IR-Spektrum detektiert werden können. Auch handelt es sich bei den analysierten Proben um sehr dünne Schichten, die im Durchstrahlverfahren analysiert werden können. Eine vollständige Vernetzung ist auf Grundlage dieser Aspekte kaum zu erreichen. Da für alle Proben die gleichen Voraussetzungen existieren, können die Ergebnisse dennoch für einen Vergleich herangezogen werden.

Die dünnen Proben erreichen bei der Frequenz $2,45\text{ GHz}$ Temperaturen von etwa 75 °C – 80 °C . Die Werte sind für alle drei Polyurethanmassen identisch. Die Temperaturen bei der höheren Frequenz $5,8\text{ GHz}$ schwanken zwischen 65 °C und 90 °C . Die niedrigsten Werte erreicht die Vergussmasse Rapid FY15. Die Vergussmasse Rapid P1T zeigt die höchsten Temperaturwerte.

Um die Aushärtevarianten untereinander zu vergleichen, wird ein Vergleichswert festgesetzt. Für die untersuchten Vergussmassen ist dieser Wert die Restabsorption nach abgeschlossener

Ofenhärtung. Dauer und Temperatur werden den Datenblättern entnommen. Der nach diesen Parametern ermittelte Restabsorptionswert wird als Vergleichswert festgelegt und ist für jedes Harzsystem individuell.

Die Ergebnisse sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. Verglichen werden die Prozesszeiten bis zu einem festgelegten Restabsorptionsverhältnis.

Tabelle 7.3.: Auswertung statische Simulation zurückgehende Banden

Material	A/A ₀	Zeit [min]			
		80 °C	RT	2,45 GHz	5,8 GHz
Rapid FY15	0,60	20	180	15	6
Rapid P1T	0,45	60	-	35	60
Wepuran	0,20	150	17h	90	45
Guronic	0,50	8h	25h	40	30

Der Unterschied, der sich zwischen den Aushärtevarianten zeigt, ist die benötigte Reaktionsdauer, zu sehen an den aufgetragenen Kurvenverläufen in Abb. 7.1. Die Ergebnisse zeigen, dass durch Zufuhr von Energie der Vernetzungsprozess generell zu beschleunigen ist. Der Reaktionsprozess läuft in der Mikrowellenkammer nochmals schneller ab als im Ofen bei 80 °C.

Die Kurvenverläufe zeigen im Vergleich, dass der Reaktionsprozess für alle Aushärtevarianten gleich abläuft. Abweichende Bandenverläufe sind auf Basis dieser Analyse nicht festzustellen. Es kann demzufolge bei moderater Leistungszufuhr mit einer gleichartigen Vernetzungsstruktur unabhängig vom gewählten Aushärteverfahren gerechnet werden.

Anhand der Analysen ist auch hier ersichtlich, dass die Materialien besser an die höhere Frequenz ankoppeln. Dies ergibt sich aus einer höheren Proben temperatur aufgrund der frequenzabhängigen Feldstärke und hat einen schnelleren Abbau der funktionellen Isocyanatgruppe zur Folge.

7.1.2 Qualitative Analyse ausgewählter anwachsender IR-Banden

Die Analyse dieser zunehmenden Banden wird durch das Abziehen des zu Beginn vorhandenen Offsetwertes durchgeführt. Dieses Vorgehen bewirkt, dass lediglich die durch die Vernetzung bedingten Veränderungen analysiert werden. Der Einfluss von Füllstoffen macht die Auswahl der Bande besonders bei der Vergussmasse Rapid FY15 schwierig. Das IR-Spektrum des zugesetzten Flammenschutzmittels überlagert den für die Aushärtung charakteristischen Bereich des Spektrums (vgl. Abb. 4.6). Die NH-Deformationsschwingung wird komplett verdeckt und kann nicht analysiert werden. Alternativ wird für diese Vergussmasse der Zuwachs der CO-Bande bei einer Wellenzahl von $1\,120\text{ cm}^{-1}$ untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 7.2 zu sehen.

Die IR-Spektren der Vergussmassen Wepuran und Rapid P1T lassen, wie in Abb. 4.5 und Abb. 4.7 zu sehen, die Analyse der NH-Verbindung zu. Da diese Verbindung rein auf die Urethanbindung zurückzuführen ist, kann sie für die Untersuchungen herangezogen werden.

Die NH-Verbindung der Vergussmasse Wepuran zeigt ihre Deformationsschwingung bei einer Wellenzahl von $1\,539\text{ cm}^{-1}$ und ist charakteristisch für primäre Urethane [66, 67]. Für die Vergussmasse Rapid P1T liegt die charakteristische Bande bei einer Wellenzahl von $1\,520\text{ cm}^{-1}$.

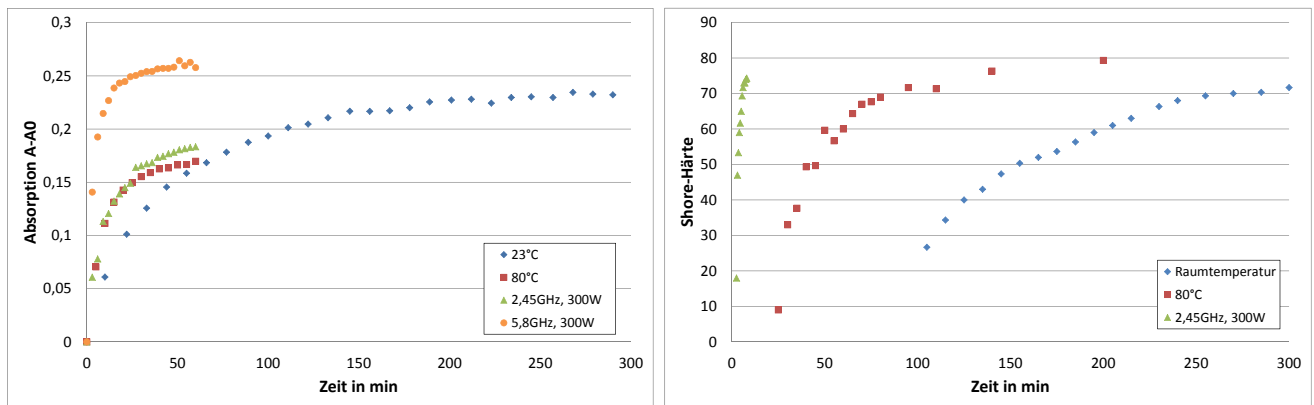


Abbildung 7.2.: Absorptionsveränderung der CO-Schwingung bei $1\,120\,\text{cm}^{-1}$

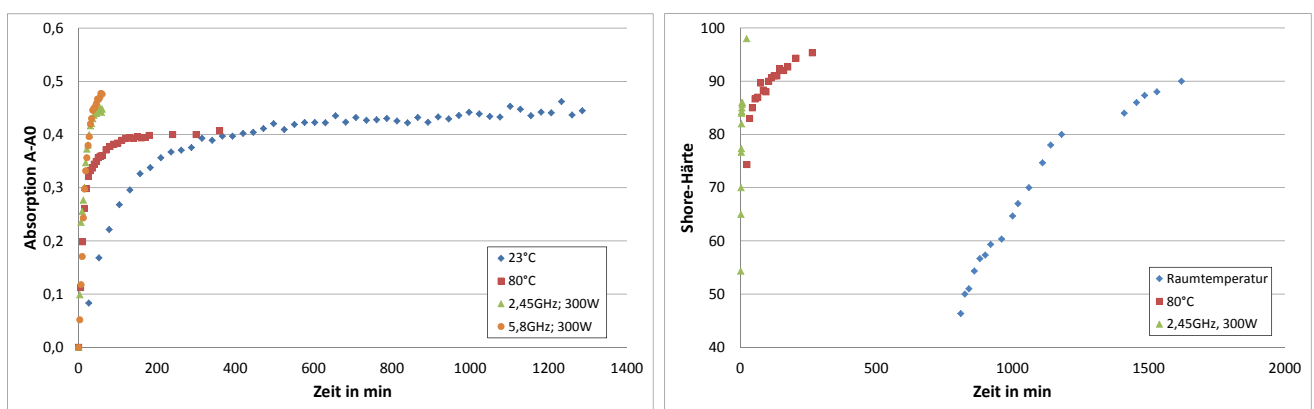


Abbildung 7.3.: Absorptionsveränderung der NH-Deformationsschwingung bei $1\,539\,\text{cm}^{-1}$

Die Zunahme der NH-Valenzschwingung ist zusätzlich im Spektrenvergleich im Bereich der Hydroxy-Funktionalitätsbanden zu erkennen. Die Überlagerungen der Banden erschwert die Analyse bei beiden Vergussmassen und wäre zu ungenau.

Die Ergebnisse der ermittelten Absorptionswerte sind für die Vergussmasse Wepuran in Abb. 7.3 und für die Vergussmasse Rapid P1T in Abb. 7.4 für die NH-Valenzschwingung der Vergussmassen dargestellt. Aufgetragen ist der Absorptionsanstieg über der Prozesszeit. Unterschiede zwischen den Aushärteverfahren sind erkennbar. Der Zuwachs der Absorptionswerte der unter Mikrowellenenergie gehärteten Probe läuft zeitlich schneller ab als im Ofen oder bei Raumtemperatur. Die Effekte sind bei allen drei polyurethanbasierten Vergussmassen zu messen. Die Proben, die unter Mikrowellen gehärtet werden, weisen einen schnelleren Zuwachs der Absorptionswerte auf.

Der Vergleich auf qualitativer Ebene zeigt, dass das Aushärten unter Mikrowellen mit einer Prozesszeitverkürzung verbunden ist. Eine quantitative Auswertung der anwachsenden Banden ist aufgrund der fehlenden Normierung nicht möglich. Die durchgeführten Messungen zeigen jedoch eine gleichartige Kurvencharakteristik. In der ersten Prozessphase ist ein schneller Anstieg der Werte zu erkennen, der mit steigendem Vernetzungsgrad langsam abfällt. Diese Charakteristik ist mit dem Verlauf der Isocyanatkurven zu vereinbaren.

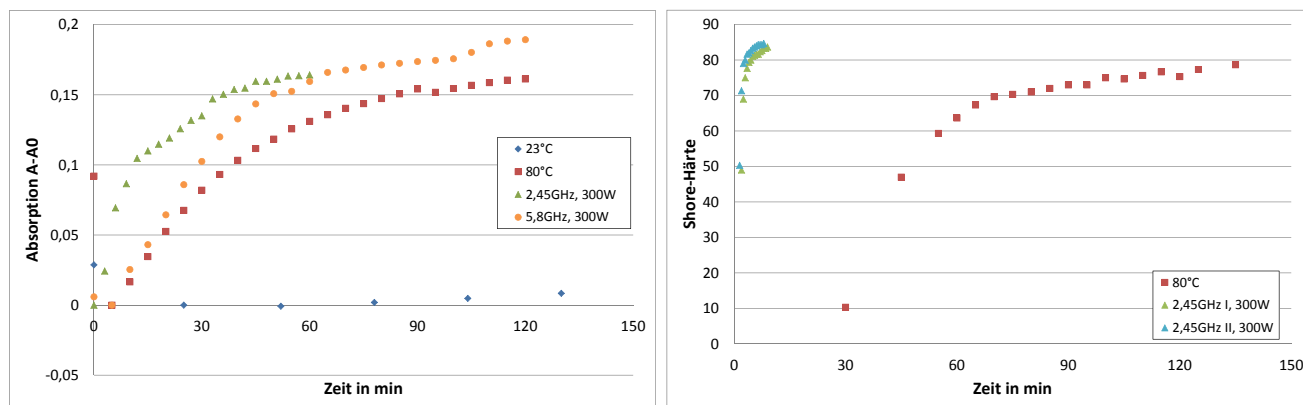


Abbildung 7.4.: Absorptionsveränderung der NH-Deformationsschwingung bei 1520 cm^{-1}

7.1.3 Simulation des Kohlenwasserstoffharzes

Zur Analyse der Vergussmasse Guronic ist eine für die Struktur charakteristische Bande zu wählen. Bei Betrachtung der IR-Spektren über den Vernetzungsprozess in Abb. 4.8 verändern sich zwei Banden, die den angepfropften Anhydridring charakterisieren. Zur Analyse wird die Bande bei einer Wellenzahl von 1863 cm^{-1} herangezogen. Der Vergleichswert wird von der unter Temperaturzufuhr von 80°C ausgehärteten Probe bestimmt. Diese fällt nach acht Stunden auf etwa 50 % des Ausgangsabsorptionswertes ab. In Abb. 7.5 ist zu erkennen, dass die Werte der Mikrowellenproben schneller auf diesen Grenzwert absinken. Die unter 5,8 GHz vernetzte Probe erreicht diesen Wert nach 30 min, die unter 2,45 GHz gehärtete Probe nach 40 min Prozessdauer. Die Proben erreichen bei beiden Messreihen Temperaturen zwischen 70°C und 90°C , wobei die Proben unter 5,8 GHz durchschnittlich etwa 5°C wärmer sind.

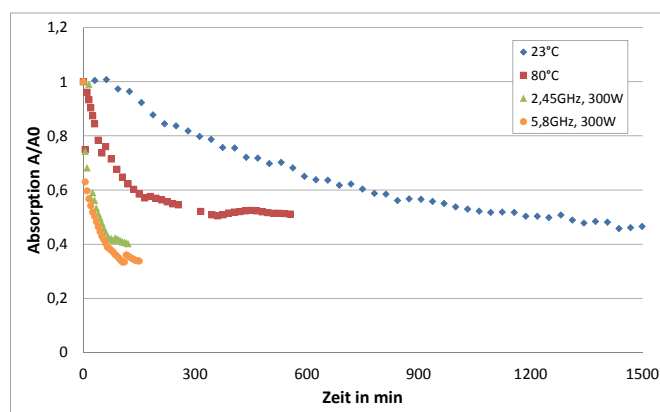


Abbildung 7.5.: Guronic Absorptionsveränderung der Bande 1863 cm^{-1}

Durch die Vernetzung steigen die Banden der Carbonyl- und Esterstrukturen an. Zur Analyse wird die Bande bei 1709 cm^{-1} gewählt. Diese zeigt den Anstieg der Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff der Carbonylverbindung aufgrund der Aufspaltung und Vernetzung des Anhydridrings (vgl. Abb. 3.7). Die Auswertung ist in Abb. 7.6 zu sehen. Die aufgetragenen Werte sind zum qualitativen Vergleich geeignet, da hier der exakte Wert des Zuwachses und nicht der prozentuale Anstieg der Bande in Abhängigkeit des Aushärteverfahrens verglichen wird.

Die Werte der im Ofen und Mikrowelle erwärmten Proben steigen schneller an als die Werte der Raumtemperaturprobe. Es ist auch bei dieser Vergussmasse erkennbar, dass die Temperatur bei der Vernetzung eine entscheidende Rolle spielt. Die Kurvencharakteristiken der im Ofen und in der Mikrowelle erwärmten Proben zeigen ähnliche Verläufe. Es ist davon auszugehen, dass der Vernetzungsprozess durch die Mikrowelle nicht beeinträchtigt wird. Die Vernetzungsmechanismen zeigen die gleiche Charakteristik.

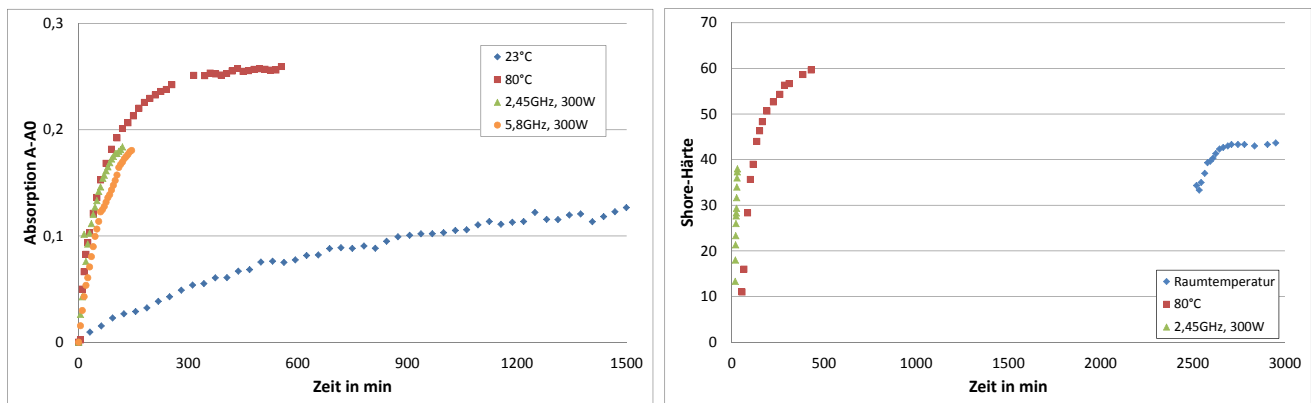


Abbildung 7.6.: Guronic Absorptionsveränderung der Bande 1709 cm^{-1}

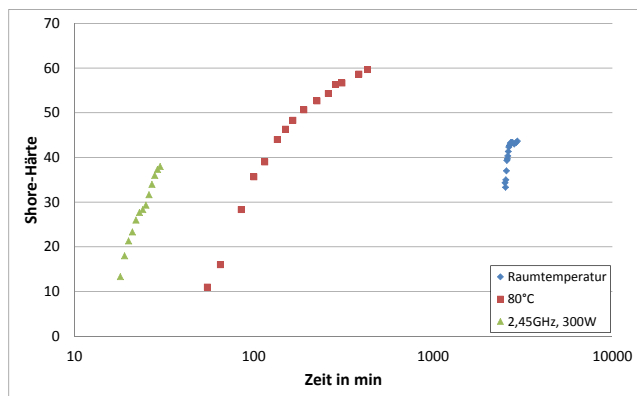
7.2 Abgleich der statischen Simulation mit der Shore-Härte an großvolumigen Proben

Die Shorewerte steigen für alle Vergussmassen über den Vernetzungsprozess an. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.7a bis Abb. 7.7d abgebildet. Die Shorewerte der unter Mikrowellenenergie gehärteten Proben zeigen einen zeitlich schnelleren Anstieg. Gemeinsamkeiten zu ofengehärteten Proben und unter Raumtemperatur gehärteten Proben sind erkennbar. Ein zeitlich späterer und langsamerer Anstieg ist bei den unter Raumtemperatur gehärteten Proben festzustellen.

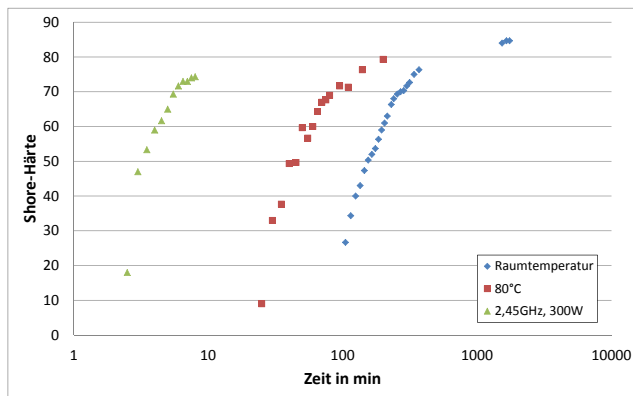
Die Härte der untersuchten Vergussmassen variiert. Die Vergussmasse Guronic erreicht im ausgehärteten Zustand die niedrigsten Werte mit etwa 60, vgl. Abb. 7.7a. Die höchsten Werte zeigt die Vergussmasse Wepuran, siehe Abb. 7.7d. Die Werte nach vollständiger Aushärtung erreichen etwa 97 und liegen an der oberen Grenze des Messbereichs. Die Vergussmasse Rapid FY15 erreicht nach abgeschlossener Vernetzung Werte um die 80, vgl. Abb. 7.7b. In Abb. 7.7c ist zu erkennen, dass die Vergussmasse Rapid P1T im vernetzten Zustand Werten von 85 aufweist. Alle Vergussmasse zeigen, dass die Shore Härte auch nach der Vernetzung noch weiter ansteigt. Es finden Nachvernetzungsprozesse innerhalb des Probenvolumens statt. Für keine der untersuchten Vergussmassen sind Unterschiede in Bezug auf das gewählte Aushärteverfahren zu finden. Die vernetzten Proben erreichen unabhängig vom Aushärteverfahren ähnliche Wertebereiche.

Ein Versuch, die Shorewerte zusammen mit den Veränderungen der IR-Banden zu korrelieren, zeigen die in Kapitel 7.1.2 und Kapitel 7.1.3 dargestellten Diagramme. Der Vergleich zwischen zunehmender NH-Bande und der Zunahme der Shorewerte zeigt zwar einen ähnlichen Verlauf, jedoch ist eine klare Korrelation anhand dieser Ergebnisse nicht möglich.

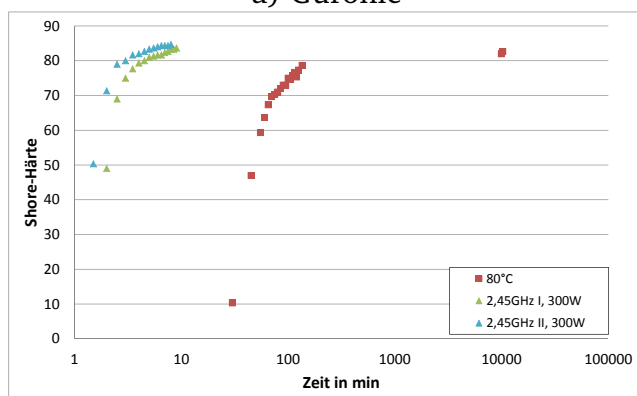
Gründe hierfür sind, dass es sich um unterschiedliche Probenpräparationen handelt. Die IR-Spektroskopie wird im Durchstrahlverfahren an einer sehr dünnen Schicht durchgeführt. Für die Shoremessungen sind deutlich größere Probekörper mit einem größeren Volumen notwendig. Auf Basis dieser Umstände sind Unterschiede im Vernetzungsprozess erklärbar.



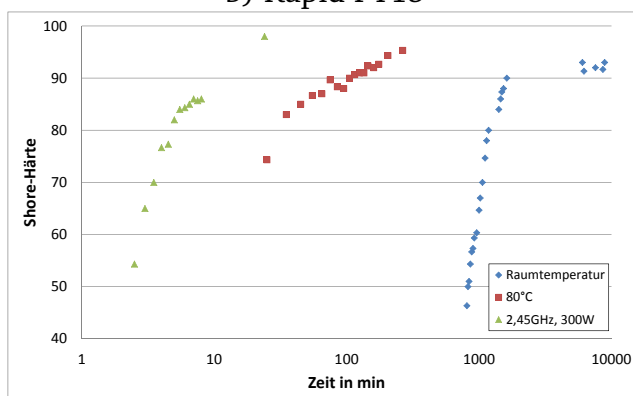
a) Guronic



b) Rapid FY15



c) Rapid P1T



d) Wepuran

Abbildung 7.7.: Ergebnisse der Shore-Messung nach Shore 00

Für eine detaillierte Aussage müssen die Messungen an Proben durchgeführt werden, bei welchen parallel die Shore-Härte gemessen sowie das IR-Spektrum aufgezeichnet werden kann. In Frage käme das ATR-Verfahren, was auch für Festkörperproben geeignet ist. Erst dann ist erkennbar, ob eine Korrelation zwischen Shore-Härte und Absorption einer bestimmten IR-Bande existiert. Als Orientierungsbande würde sich in diesem Fall die Bande der Isocyanatgruppe anbieten. Werden die Shorewerte in negierter Form aufgetragen, sollte sich auch hier ein vernetzungsgradabhängiger Abfall der Werte zeigen, der mit den Banden der Isocyanatgruppe korreliert werden kann.

7.3 Zusammenfassung der statischen Simulation

Die Ergebnisse der statischen Simulation zeigen, dass der Härtungsprozess von vernetzenden Systemen mittels IR-spektroskopischer Analyse abgebildet werden kann. Es ist mittels Durchstrahlungsmethode realisierbar, Proben verschiedener Aushärtevarianten zu vergleichen. Eine von der Vernetzung unabhängige Bande für die Normierung der Probendicke konnte für alle Vergussmassen festgelegt werden. Wie die Ergebnisse der Normierung zeigen, kann mittels IR-Spektroskopie eine Aussage zum Vernetzungsgrad einer Probe getroffen werden.

Die Analysen der mit dem Vernetzungsgrad anwachsenden oder sich reduzierenden Banden macht es möglich, das Potenzial in Bezug auf die Reduzierung der Prozesszeiten durch die Mikrowellentechnik abzuschätzen. Bei dieser Abschätzung ist zu beachten, dass die analysierten Proben aus sehr dünnen Schichten bestehen. Die angegebenen Werte liefern demzufolge

lediglich eine Prognose für großvolumige Bauteile, sowie einen qualitativen Vergleich der Zeiten untereinander. Ein Vergleich unterschiedlicher Aushärteverfahren ist dennoch möglich, da es sich jeweils um gleiche Schichtdicken und Geometrien handelt. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse zumindest für eine qualitative Aussage verwendbar.

Für detaillierte quantitative Prognosen sind zusätzlich Parameter, wie Geometrie, Materialvolumen und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu berücksichtigen.

Alle Proben zeigen, dass das Aushärten mit Mikrowellen eine beschleunigte Reaktion hervorruft. Prognostiziert werden kann bei diesen Kleinstproben, dass mit dem Mikrowellenverfahren Prozesszeitersparnisse im zweistelligen Prozentbereich möglich sind. Die in den Materialien gemessenen Temperaturen liegen in etwa dem gleichen Bereich, der auch von im Ofen gehärteten Proben erreicht wird. Die Vergleichbarkeit zwischen Mikrowelle und Ofen ist gegeben.

Die Mikrowelle besitzt aufgrund ihrer hohen Heizraten gerade in der ersten Phase der Vernetzung ihre Vorteile. Die Charakteristika der Kurven unterscheiden sich lediglich auf der Zeitachse. Die Vernetzungsreaktion wird durch die Mikrowelle unter moderaten Temperaturen nicht verändert, lediglich das Aufheizen wird beschleunigt. Die Dissipierung der Mikrowelle im gesamten Volumen bewirkt, dass das komplette Volumen gleichzeitig erwärmt wird. Sobald das Material eine gewisse Temperatur erreicht, läuft die Vernetzungsreaktion in gleicher Weise wie im Ofen ab. Eine Veränderung der chemischen Struktur oder des Reaktionsablaufes konnte bei Prozess-temperaturen um 80 °C in der IR-spektroskopischen Untersuchung nicht festgestellt werden.

Die Mikrowelle beeinträchtigt die Art und Weise der Vernetzung nicht.

Zu beachten ist, dass die im Bauteil entstehende Temperatur aufgrund der zugeführten Leistung nicht zu hoch wird. Im folgenden Kapitel 8 ist zu sehen, welche Effekte aufgrund zu hoher Leistungseinkopplung und daraus resultierender thermischer Überhitzung in den Vergussmassen auftreten.

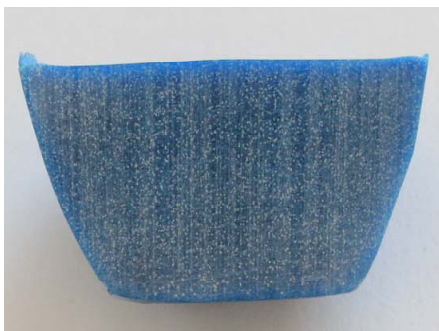


8 Auswirkung zu hoher Mikrowellenleistung auf die Harzsysteme

Die Frage, ob die Mikrowellenenergie die chemische Struktur der vernetzten Systeme zu verändern scheint, kann unter moderater Leistungsbeaufschlagung ausgeschlossen werden. Es zeigen sich keine Auswirkungen auf die Struktur der vernetzten Systeme. Vergleiche der IR-Spektren unterschiedlich vernetzter Systeme zeigen, dass es vom Reaktionsablauf keine Differenzen zur Ofen- oder Raumtemperaturhärtung gibt. Ist die Leistungseinkopplung zu hoch, können sowohl optische Veränderungen der Materialien als auch Veränderungen in der chemischen Struktur auftreten. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser beiden Aspekte diskutiert.

8.1 Optische Veränderungen aufgrund zu hoher Leistungseinkopplung

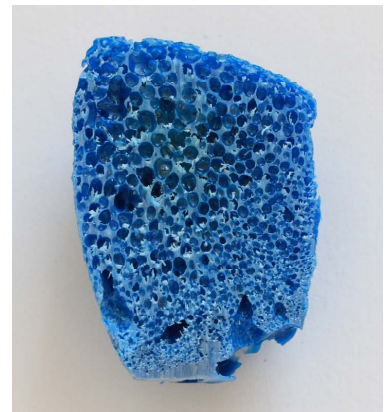
Versuche zeigen, dass bei zu hoher Leistungseinkopplung das Material thermisch zersetzt. Zwei Effekte treten hierbei auf. Diese sind Blasenbildung gekoppelt mit einer Volumenvergrößerung und thermische Zersetzung, zu sehen anhand von Verfärbungen und Veränderungen der chemischen Struktur im IR-Spektrum.



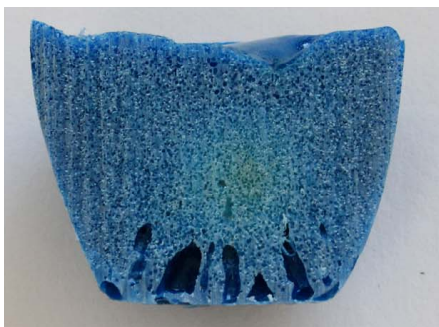
a) Normal gehärtet



b) Blasenbildung



c) Blasenbildung



d) Thermische Zersetzung

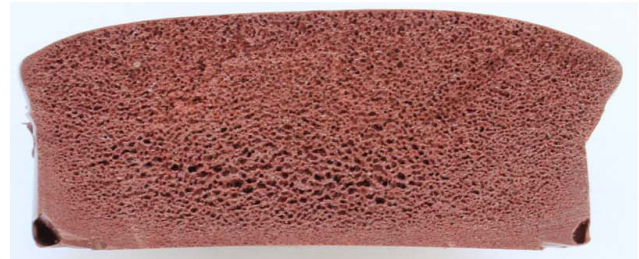
Abbildung 8.1.: Einfluss zu hoher Leistungseinkopplung Wepuran

Die Blasenbildung aufgrund zu großer Leistungseinkopplung tritt insbesondere bei den Vergussmassen Wepuran und Rapid FY15 auf. Es bilden sich gasförmige Aussonderungen, die zu Blasen im Material führen.

In Abb. 8.1a, Abb. 8.2a und Abb. 8.2d sind Querschnitte von Proben der Vergussmassen Wepuran und Rapid FY15 zu sehen, die unter Normalbedingungen gehärtet wurden. Die Proben der Vergussmasse Rapid FY15 besitzt eine homogene Struktur ohne Blasenbildung. Der Querschnitt der Wepuranprobe zeigt ebenfalls ein homogenes Bild ohne Blasen. Zusätzlich ist das homogen verteilte Flammenschutzmittel Aluminiumhydroxid in Form von weißen Pünktchen zu erkennen.



a) Normal gehärtet



b) Blasenbildung



c) Normal gehärtet



d) Thermische Zersetzung

Abbildung 8.2.: Einfluss zu hoher Leistungseinkopplung Rapid FY15

Aufgrund zu hoher Temperatur im Material bilden sich gasförmige Aussonderungen, die zur Blasenbildung im Material führen. In Abb. 8.1b, Abb. 8.1c und Abb. 8.2b sind überhitzte Proben dargestellt.

Die entstehenden Blasen bewirken gleichzeitig eine Volumenvergrößerung der Probe selbst. Die Blasenbildung ist mit der Wirkungsweise der in diesen Materialien eingesetzten Flammenschutzmittel zu erklären. Das Aluminiumhydroxid der Vergussmasse Wepuran spaltet sich in einer endothermen Reaktion in Aluminiumoxid und Wasser [3]. Diese endotherme Reaktion entzieht zum einen dem System Wärmeenergie, zum anderen wirkt der entstehende Wasserdampf gasverdünnend [3, 40]. Diese Reaktion findet bei Temperaturen größer 180 °C statt. Der entstehende Wasserdampf ist der Grund für die Blasenbildung im Materialvolumen. Die Abbildungen 8.1b und 8.1c zeigen, dass im Bereich der Blasen das Flammenschutzmittel verbraucht ist.

Das Auftreten von Blasen ist auch bei der Vergussmasse Rapid FY15 auf das zugesetzte Flammenschutzmittel zurückzuführen. Hierbei handelt es sich um eine Verbindung aus rotem Phosphor. Der flammhemmende Mechanismus ist auf eine katalytische Spaltung der Polyurethane zurückzuführen, dies führt zu einer Dehydrierungs- und Dehydratisierungsreaktion [3]. Das dabei abgespaltene Wasser oder der Wasserstoff gehen aufgrund der hohen Temperatur in die Gasphase über, was den gleichen Effekt wie bei der Vergussmasse Wepuran bewirkt.



a) Normal gehärtet



b) Blasenbildung



c) Blasenbildung, Risse

Abbildung 8.3.: Einfluss zu hoher Leistungseinkopplung Rapid P1T

Bei beiden Vergussmassen ist zu erkennen, dass die Blasenbildung vermehrt im Volumeninneren vonstatten geht, was den Effekt der volumetrischen Erwärmung durch die Mikrowelle bestätigt. Für die vernetzten Vergussmassen sind Blasen und Lufteinschlüsse für den späteren Einsatz hinderlich. Diese Fehlstellen setzen sowohl die Isolationseigenschaften als auch die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Isolierstoffs herab. Ein vorzeitiges Versagen wäre die Konsequenz des veränderten Eigenschaftsprofils.

Der Vergussmasse Rapid P1T ist kein Flammschutzmittel zugesetzt. Die Masse zeigt bei zu hoher Leistungseinkopplung (vgl. Abb. 8.3b und Abb. 8.3c) im Vergleich zur normal gehärteten Probe (siehe Abb. 8.3a) auch Blasenbildung. Diese ist jedoch im Vergleich zu den Vergussmassen Wepuran und Rapid FY5 nicht so ausgeprägt und ist zusätzlich nicht auf das Probeninnere konzentriert. Im gesamten Volumen tritt eine gleichmäßige Verteilung auf. Ein Grund für diese Blasen könnte eine Reaktion der freien Isocyanatgruppen untereinander sein. Dabei handelt es sich um die Bildung von Carboimiden unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid [3]. Diese Reaktion erfolgt ohne Katalyse und nur unter erhöhten Temperaturen [3]. Ein weiterer Grund könnte die Reaktion von Isocyanatgruppen mit restlicher im Gemisch befindlicher Feuchtigkeit sein. Die Reaktion bewirkt das Freisetzen von Kohlenstoffdioxid und damit die Entstehung von Blasen im Material. Da die Blasen vermehrt bei überhitzten Proben auftreten und alle Proben unter gleichen Bedingungen gemischt wurden, ist ein erhöhter Feuchtigkeitsgehalt der überhitzten Proben nahezu auszuschließen. Ein zusätzlicher Effekt tritt lediglich bei der Vergussmasse Rapid P1T auf. In Abb. 8.3c ist zu sehen, dass die Probe Spannungsrisse im Volumen aufweist. Zusätzlich ist ein Schwund über das gesamte Volumen festzustellen. Der Effekt tritt bei allen Aushärtevarianten auf und ist nicht mit der Mikrowelle in Verbindung zu bringen. Ein Einfluss der Mikrowellenenergie oder zu hoher Temperaturen ist auszuschließen.

Neben der Blasenbildung kann es bei zu hoher Temperatur zusätzlich zur thermischen Zersetzung der Materialien kommen. Dies zeigt sich in einer farblichen Veränderung oder dunkler Färbung der Materialien. In Abb. 8.4c ist ein Vergleich von zwei Proben der Vergussmasse Guronic zu sehen. Hier zeigt sich links im Bild bei zu hoher Leistungseinkopplung eine dunklere Färbung des Materials. Neben der Farbveränderung entstehen auch bei dieser Masse bei gezielt zu hoher Mikrowellenleistung Blasen im Material (vgl. Abb. 8.4b). Es ist davon auszugehen, dass es zu Ausgasungen der Masse aufgrund von Wasserabspaltungen kommt. Ein weiterer Effekt ist, dass die überhitzte Probe ihre typische Hafteigenschaft verliert. Dies ist die Folge einer Veränderung

der chemischen Struktur aufgrund zu hoher Temperaturen. Das Eigenschaftsprofil der Vergussmasse verändert sich maßgeblich. Neben den Hafteigenschaften werden auch die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Vergussmasse beeinflusst.

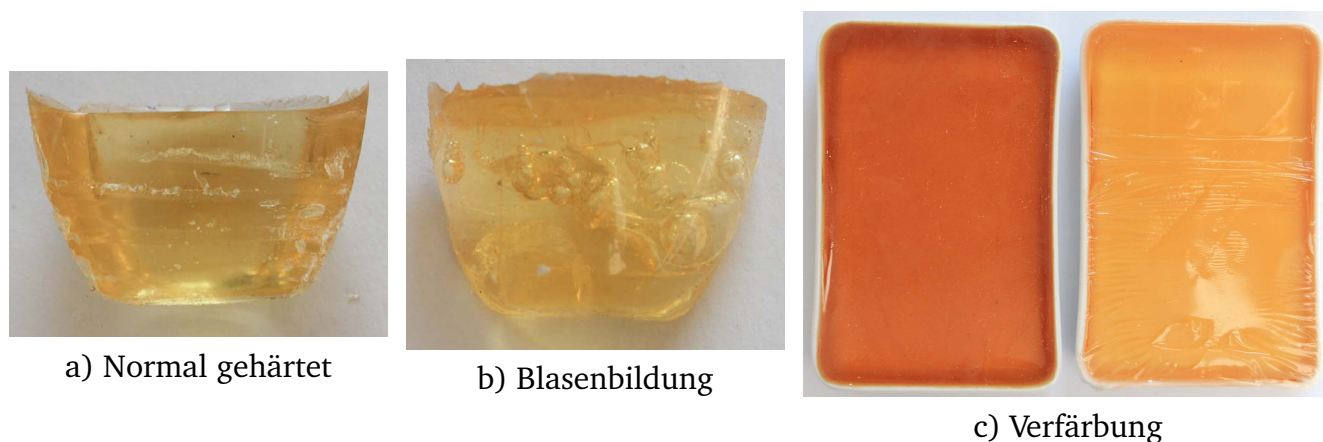


Abbildung 8.4.: Einfluss zu hoher Leistungseinkopplung Guronic

Die Vergussmasse Wepuran zeigt ebenfalls farbliche Veränderungen aufgrund thermischer Zersetzung. Die ehemals blaue Vergussmasse zeigt grünlich bis bräunliche Verfärbungen, zu sehen sind diese in Abb. 8.1d. In diesem Bild zeigt sich ebenfalls, dass die Veränderung zusammen mit der Entstehung von Blasen einhergeht. Die Zersetzung beginnt im Inneren der Probe. Der Kern der Probe wird stärker als die Oberfläche erwärmt. Zu hohe Leistungseinkopplung bewirkt einen Temperaturstau im Kern der Probe aufgrund der schlechten Wärmeleiteigenschaften des Materials. Die Temperatur kann nicht so schnell wie sie entsteht über die Oberfläche abgegeben werden. Als Folge ist ein thermischer Abbau und Zersetzung der Masse zu erkennen.

8.2 Untersuchungen von Strukturveränderungen mittels IR-Spektroskopie

Zusätzlich werden Proben im IR-Spektroskop auf Veränderungen der chemischen Struktur durch zu hohen Leistungseintrag untersucht. Unvernetzte Vergussmassen werden, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben in Form einer sehr dünnen Schicht auf ein Natriumchloridfenster aufgetragen und im Durchstrahlverfahren analysiert.

Die Materialproben werden gezielt unter extremen Randbedingungen ausgehärtet. Die Mikrowellenerwärmung findet bei beiden Frequenzen mit 500 W und einem Einwirkintervall von 5 min statt. Im Ofen werden die Proben bei 140 °C gehärtet, was laut TGA Untersuchungen grenzwertige Bedingungen sind, vgl. Kapitel 4.1.

In der Mikrowelle erreichen die Proben annähernd diesen Temperaturbereich. Nach der Mikrowelleneinwirkung werden Temperaturen von 135 °C für die Vergussmassen Guronic und Rapid FY15 und 150 °C für die Vergussmasse Rapid P1T mittels IR-Thermometer gemessen. Die Proben der Vergussmasse Wepuran erreichen Temperaturen bis 155 °C.

Der Spektrenvergleich zwischen normal gehärteten Probe mit den unter 140 °C und unter zu hoher Mikrowellenleistung zeigt, dass bei den drei isocyanathaltigen Vergussmassen Rapid P1T (vgl. Abb. A.13), Wepuran (vgl. Abb. A.14) und Rapid FY15 (vgl. Abb. 8.5) keine Veränderung der chemischen Struktur auf Basis der IR-Spektroskopie zu erkennen ist. Abweichungen sind anhand der Isocyanatbande bei einer Wellenzahl von $2\,272\text{ cm}^{-1}$ festzustellen. In den IR-Spektren

zeigen sich starke Abnahmen der Isocyanatbanden bis nahe zu null und das Anwachsen einer Bande bei $2\,230\text{ cm}^{-1}$. Diese Bande lässt auf entstehendes Kohlenstoffdioxid schließen.

Der starke Abfall der Isocyanatbande kann einmal durch einen beschleunigten Vernetzungsprozess hervorgerufen werden oder davon, dass Anteile des Härters sich aufgrund zu hoher Temperatur vorzeitig verflüchtigen und für die Vernetzung nicht zur Verfügung stehen. Wie in Kapitel 4.1 gezeigt, beginnt die Härterkomponente je nach Art des Härters bei Temperaturen zwischen 130°C und 150°C an Masse zu verlieren. Es wurde gezeigt, dass bereits ab diesen Temperaturen Anteile aus dem Härter gepaart mit einer hohen Heizrate, wie sie speziell bei der Mikrowellenerwärmung auftreten, verflüchtigen.

Die anwachsende Kohlenstoffdioxid-Bande kann mit der thermischen Zersetzung des Papierträgers und des Klebstoffs des Natriumchlorid-Fensters begründet werden. Aus den Proben ausgasendes Kohlenstoffdioxid oder Wasser liegen im gasförmigen Zustand und sind bei diesen Proben nicht zu detektieren.

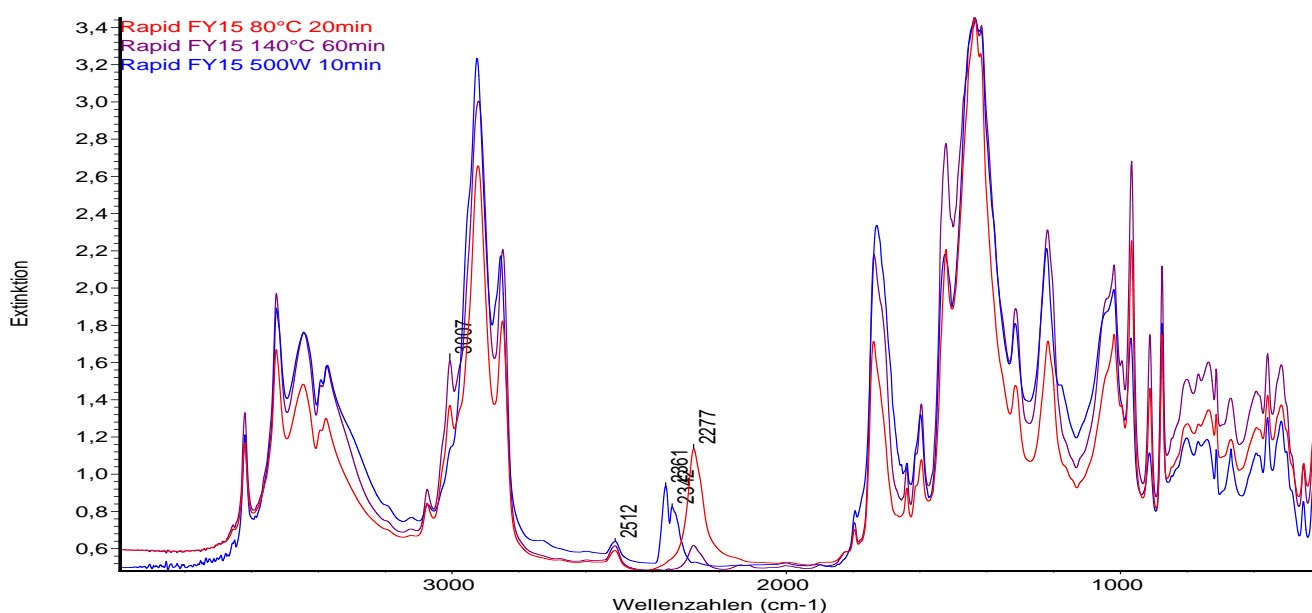


Abbildung 8.5.: Vergleich zwischen normalgehärtetem und überhärtetem IR-Spektrum Rapid FY15

Die Vergussmasse Guronic verändert ihre vernetzte chemische Struktur bei zu hoher Leistungseinkopplung. Die Veränderungen der IR-Spektren zeigt Abb. 8.6. In dieser Darstellung sind einmal das Spektrum einer normal gehärteten Probe aufgetragen. Zum anderen sind die Spektren zweier unter zu hoher Temperatur und Leistung ausgehärteter Proben eingezeichnet. Die im Ofen gehärtete Probe wurde einer Temperatur von 140°C ausgesetzt. Eine Veränderung der chemischen Struktur kann hiermit nachgewiesen werden. Diese tritt im Wellenzahlenbereich zwischen $3\,600\text{ cm}^{-1}$ und $3\,300\text{ cm}^{-1}$ auf. Hier bildet sich im Vergleich zur normal gehärteten Probe eine Bande aus. Von der Lage der sich ausbildenden Bande handelt es sich um einen Anstieg der Hydroxy-Funktionalität. Gleichzeitig reduziert sich die Kohlenstoffdoppelbindung charakterisierende Bande bei $3\,007\text{ cm}^{-1}$ sowie die Kohlenstoffwasserstoff-Verbindungen, die bei einer Wellenzahl von $2\,857\text{ cm}^{-1}$ das IR-Spektrum absorbieren.

Das Spektrum des Anhydridrings und der sich ausbildenden Carboxylgruppe und Esterstruktur wird durch eine stark anwachsende Bande der Wellenzahl $1\,728\text{ cm}^{-1}$ überlagert. Eine weitere Veränderung ist im Fingerprintbereich ab $1\,430\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. In diesem Bereich steigt

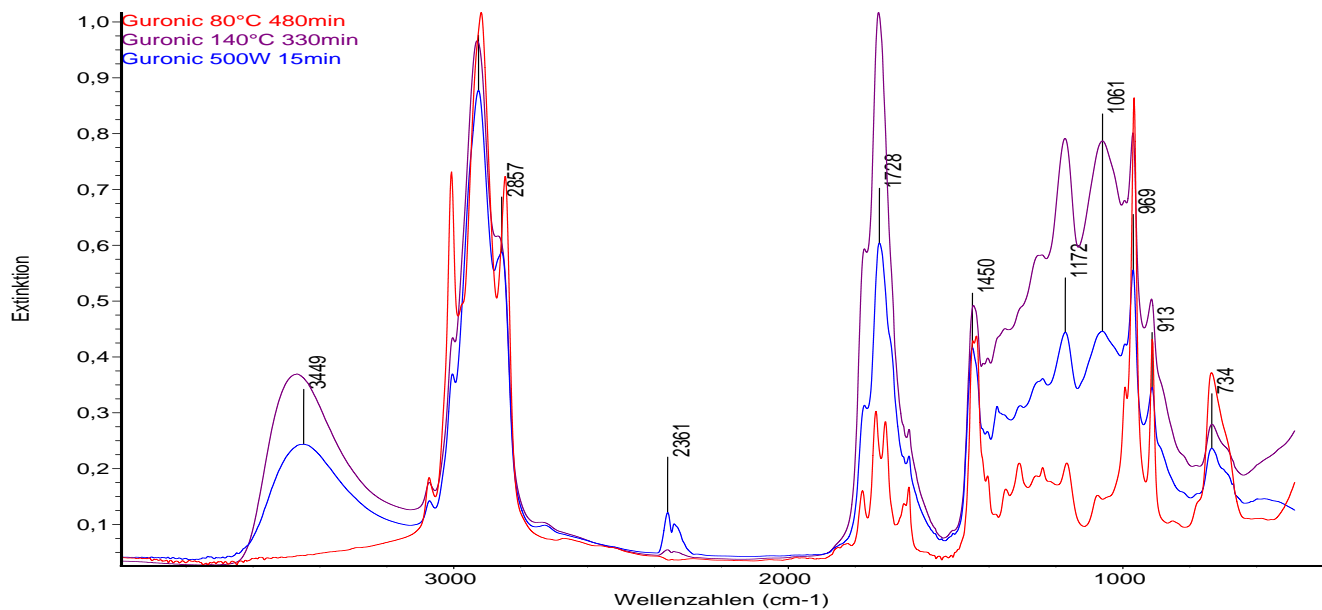


Abbildung 8.6.: Vergleich zwischen normalgehärtetem und überhärtetem IR-Spektrum Guronic

die Gesamtaborption im Vergleich zu der normal gehärteten bei beiden überhärteten Proben an. Ein Grund könnte auch hier der Anstieg der Hydroxy-Funktionalität sein. Nach [66] treten im Wellenbereich zwischen 1410 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} Hydroxy-Deformationsschwingungen und im Bereich zwischen 1150 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} Valenzschwingungen ihrer CO-Verbindung auf. Die veränderten Proben zeigen nach ihrer Vernetzung nicht die charakteristischen Hafteigenschaften. Dies lässt darauf schließen, dass sich durch den starken Leistungseintrag die normalerweise entstehende Carboxylgruppe nicht ausbildet.

Die Veränderungen der chemischen Struktur treten sowohl bei zu hoher Leistungseinkopplung als auch bei zu hohen Temperaturen im Ofen auf. Aufgrund dieser Tatsache ist davon auszugehen, dass die Effekte auf die Zufuhr zu hoher Energie in Form von Wärme oder elektromagnetischer Energie erfolgt. Die thermogravimetrischen Untersuchungen der Vergussmasse Guronic in Kapitel 4.1 zeigen, dass die Härterkomponente und das Gemisch im Temperaturbereich um 170 °C anfangen an Masse zuzunehmen. Hierbei handelt es sich um eine Aufnahme von Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Die Reaktion des Sauerstoffs kann ein Auflösen der Kohlenstoffdoppelbindungen sowie einen Anstieg der Hydroxy-Funktionalität bedeuten.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass mit Mikrowellen der Vernetzungsprozess von 2-Komponenten-Harzsystemen angeregt und beschleunigt werden kann. Die untersuchten Polyurethanvergussmassen und die kohlenwasserstoffbasierte Vergussmasse Guronic zeigen Optimierungspotenziale in Bezug auf Zeiteffizienz und damit verbunden einer wirtschaftlichen Prozessierbarkeit. Untersuchungen zum Einfluss der chemischen Struktur der Harzsysteme sowie der Aspekt prozesstechnischer Parameter werden betrachtet. Ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Aushärteverfahren zeigt, dass der Vorteil der Mikrowellenerwärmung in einer schnellen Wärmeentwicklung im gesamten Materialvolumen liegt. Gerade in der ersten Prozessphase sind hohe Heizraten erzielbar und der Beginn der Reaktion ist zu beschleunigen.

9.1 Erkenntnisse aus analytischen Untersuchungen und Praxisversuchen

Analysen der chemischen Struktur sowie des Vernetzungsverhaltens geben Aufschluss darüber, welche funktionelle Gruppen an der Vernetzung beteiligt sind und welche Mikrowellenenergie absorbieren können. Rückschlüsse auf chemische Strukturen zeigen, dass Hydroxy- und Isocyanatgruppen gut auf die Mikrowelle ansprechen. Diese beiden Verbindungen sind die Basis der Polyurethangruppe, ihr Ansprechen ist eine wichtige Voraussetzung für die Prozessierbarkeit. Es zeigt sich zusätzlich, dass neben diesen Endgruppen Carbonylverbindungen, Ether- und Esterstrukturen das Absorptionsverhalten verbessern. Verbindungen, die nicht an der Vernetzungsreaktion teilnehmen, absorbieren auch nach der Vernetzung Mikrowellenenergie. Temperaturentwicklung im Materialvolumen ist daher auch nach abgeschlossener Vernetzung vorhanden.

Die Ergebnisse der dielektrischen Messungen bestätigen bei den Grundpolymeren, den Einzelkomponenten und Gemischen das Verhalten in Praxisversuchen. Es zeigt sich, dass Materialien mit einem hohen dielektrischen Verlust die Mikrowellenenergie besser absorbieren als Materialien mit niedrigen Verlustzahlen. In Praxisversuchen ergeben sich ähnliche Kurvencharakteristiken. Es wird festgestellt, dass die Materialien gerade in der ersten Prozessphase mit hohen Heizraten und Temperaturdifferenzen von mehreren 10 °C innerhalb weniger Sekunden Prozesszeit auf die Mikrowelle reagieren. Die Materialien koppeln besser an die Frequenz 2,45 GHz als an die Frequenz 5,8 GHz an. Eine höhere Leistungsstufe bewirkt höhere Heizraten und höhere Wärmeentwicklungen im Materialvolumen.

Die sehr gute Ankopplung, verbunden mit hohen Heizraten, bringt auch Nachteile mit sich. Ein zu schnelles Aufheizen kann das Verdampfen von leichtflüchtigen Bestandteilen oder thermische Zersetzungen hervorrufen. Für den Prozess ist eine niedrigere Heizrate in Bezug auf Prozesskontrolle zu bevorzugen. Positiv zeigt sich, dass die Temperaturentwicklungen in den Materialvolumen reproduzierbar sind. Die Möglichkeit mit gleichbleibender Qualität zu produzieren ist damit gegeben.

Die theoretische Eindringtiefe der Mikrowelle hängt mit dem Absorptionsverhalten der Materialien und der Mikrowellenfrequenz zusammen. Dem Einsatz der Mikrowellentechnik sind dadurch Grenzen gesetzt, die bei einer Bauteilgestaltung berücksichtigt werden müssen.

Sowohl die dynamischen als auch die isothermen Simulationen der Vernetzungsreaktionen zeigen, dass der Vernetzungsprozess unter verschiedenen Aushärtebedingungen vergleichend dargestellt werden kann. Die Simulationen demonstrieren, welche Potenziale im Bereich der Mikrowellentechnik theoretisch ausgeschöpft werden können. Mit Hilfe der dynamischen Simulation wird der Einfluss einer schnellen Erwärmung auf die Prozess- und Reaktionsdauer ersichtlich. Der Reaktionsverlauf kann um einen zweistelligen Prozentanteil verkürzt werden.

Die Simulationen werden an Kleinstproben durchgeführt. Der Fokus der Arbeit liegt auf den materialspezifischen Eigenschaften, weniger auf der Geometrie oder dem Volumen der zu härtenen Bauteile. Die Ergebnisse liefern eine Grundlage, die Erkenntnisse für Materialoptimierung einzusetzen und zeigen welche Zusammenhänge zwischen Reaktion und Prozessparametern bestehen, um das Verfahren auch auf größere Geometrien zu übertragen.

9.2 Zukünftiger Forschungsbedarf

Auf Basis dieser Untersuchungen ist eine Materialentwicklung möglich, die gezielt auf das Verhalten in der Mikrowelle abgestimmt ist. Die Entwicklungen an einem Pilotharz erscheinen dabei sinnvoll. Genaue Kenntnisse über Zusammensetzung, Kettenlänge, Art und Anzahl der funktionellen Gruppen helfen Korrelationen festzustellen. Anhand dieser Untersuchungen können Einflüsse von Kettenlängen und funktionellen Gruppen auch quantitativ bestimmt werden. Durch gezielte Veränderungen der Ketten sind Auswirkungen auf das Absorptionsverhalten bestimmbar.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche geben einen Einblick und eine Datengrundlage für vorhandene Abhängigkeiten. Die Untersuchungen erfolgten an fertig entwickelte Formulierungen für den industriellen Einsatz. Füllstoffe und Additive beeinflussen dabei das Absorptionsverhalten. Untersuchungen an reinen Harz-Formulierungen könnten die Erkenntnisse bestätigen, die aus den Ergebnissen der Grundpolymere abgeleitet wurden. Ein Ziel wäre die Formulierung eines Harzsystems, das gezielt auf den Mikrowellenprozess abgestimmt ist.

Eine weitere Möglichkeit wäre, die Materialien gezielt mit Additiven zu versehen, die ein Überhitzen der Materialien unterbinden. Ihre dielektrischen Eigenschaften müssten auf das Temperaturprofil der auszuhärtenden Masse abgestimmt sein. Um Inhomogenitäten des Mikrowellenfeldes auszugleichen, müssten diese bei sehr niedrigen Temperaturen gut an die Mikrowellenenergie ankoppeln. Mit steigenden Temperaturen müssten sie die Absorptionsbereitschaft der Vergussmassen herabsetzen. Idealerweise wäre das Profil zusätzlich mit dem Vernetzungsgrad der Masse zu verbinden, sodass die Ankopplung im vernetzten Zustand völlig unterbunden ist. Prozesstechnisch ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf großvolumige Bauteile interessant, sowie die Anwendbarkeit in einer abgewandelten Anlagentechnik mit einer homogenen Feldverteilung. Der Einsatz einer Anlage mit Durchlaufverfahren erscheint im Hinblick auf die Hot- und Cold-Spotbildung in der vorhandenen statischen Kammer sinnvoll.

Messtechnisch sind die Temperaturüberwachung und Rückkopplung an die in das Material einzubringende Leistung für spätere Optimierung und Anpassung des Mikrowellenprozesses interessant. Die letztendliche Übertragbarkeit der vorhandenen Ergebnisse auf eine veränderte Anlagentechnik und die Anpassung auf größere Geometrien sind weitere Bausteine, um die Mikrowellentechnik industriell einsetzen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] GARDZIELLA, Arno a.: *Duroplastische Harze, Formmassen und Werkstoffe - Chemie, Eigenschaften, wirtschaftliche Bedeutung, aktuelle Anwendungen und Technologien*. Renningen : expert-Verlag, 2000. – 280 S.
- [2] MEIER-WESTHUES, Ulrich: *Polyurethane - Lacke, Kleb- und Dichtstoffe*. 1. Auflage. Hannover : Vincent Network, 2007 (Technologie des Beschichtens). – 348 S.
- [3] OERTEL, Günter: *Kunststoff Handbuch - 7 Polyurethane*. 3., neubearbeitete Auflage. München : Carl Hanser Verlag, 1993 (Kunststoff Handbuch). – 741 S.
- [4] GANSOW, Michael ; NICOLE, Schlingloff: Neue Möglichkeiten für die Windkraftindustrie. In: E.V., DECHEMA (Hrsg.): *Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik*. Frankfurt a. M. : DECHEMA e.V., 2009, S. 14 – 15
- [5] GANSOW, Michael: Gegen den Wind - Starker Verbund bei extremer Belastung - Neue Einsatzgebiete für Polyurethan-Klebstoffe bei der Rotorblattverklebung. In: *Plasticker-Fachartikel* (2010), 15.06.2010, S. 1 – 2
- [6] UHLIG, Konrad: *Polyurethan Taschenbuch*. 3. Auflage. München : Carl Hanser Verlag, 2006. – 208 S.
- [7] IONESCU, Mihail: *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. 1. Auflage. Shawbury, UK : Rapra Technology Limited, 2005. – 586 S.
- [8] HOMEPAGE: Tyco Electronics Raychem GmbH - Internetseite: <http://energy.tycoelectronics.com>, abgerufen am: 05.01.2011. 2011
- [9] HOMEPAGE: Solar Sicherheit - Internetseite: <http://solar-sicherheit.de/2009-stromversorgung/giessharz.htm>, abgerufen am: 22.04.2012. 2012
- [10] FEHER, E. Lambert: *Energy Efficient Microwave Systems - Materials Processing Technologies for Avionic, Mobility and Environmental Applications*. Berlin : Springer-Verlag, 2009. – 114 S.
- [11] WEI, Jianghua ; HAWLEY, Martin C. ; DELONG, John D.: Comparison of Microwave and Thermal Cure of Epoxy Resins. In: *Polymer Engineering and Science* 33 (1993), 09/1993, Nr. 17, S. 1132 – 1140
- [12] BRÄUTIGAM, Volker ; GRAF, Matthias ; EMMERICH, Rudolf ; SCHÜLLER, Peter: Mikrowellentrocknung von Wasserlacken - Dielektrische Eigenschaften von Lacksystemen. (2001), Nr. 55, S. 51 – 57
- [13] PÜSCHNER, H.: *Wärme durch Mikrowelle*. 1. Auflage. Eindhoven : Philips Technische Bibliothek, 1964. – 325 S.

-
- [14] RESCH, Helmuth: Über die Holz Trocknung mit Mikrowellen - Microwaves for the Drying of Wood Products. In: *HOLZ als Roh- und Werkstoff* 26 (1968), Sept. 1968, Nr. 9, S. 317 – 324
- [15] SCHULZE, Detlev ; HILDEBRANDT, Jürgen: Deutschlands erster Anwender trocknet Wasserlacke auf Holz per Mikrowelle - Profilierte Werkstücke und lackierte Kanten energiesparend trocknen. In: *besser lackieren!* (2004), Nr. 05, S. 7
- [16] THEISSEN, Ralph: Mit Mikrowellentechnik Lacke forciert trocknen - Energiekosten um Faktor 190 reduziert. In: *besser lackieren!* (2007), Nr. 18, S. 2
- [17] MÖLLMANN, Klaus-Peter ; VOLLMER, Michael: Kochen mit Zentimeterwellen - Die Physik der Haushaltsmikrowelle. In: *Physik Unserer Zeit* 35 (2004), Nr. 1, S. 38 – 44
- [18] ROTHER, Matthias: *Über das Konkurrenzverhalten von Dielektrika bei der Mikrowellen-erwärmung*. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2010
- [19] JOHNSON, M.S. ; RUDD, C.D. ; HILL, D.J: The Effect of Microwave Resin Preheating on the Quality of Laminates Produced by Resin Transfer Molding. In: *Polymer Composites* 18 (1997), April 1997, Nr. 2, S. 185 – 197
- [20] EYERER, Peter ; HIRTH, Thomas ; ELSNER, Peter: *Polymer Engineering - Technologien und Praxis*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2008
- [21] FEHER, L. ; STANCULOVIC, S. ; AKHTAR, J. ; NUSS, V. ; SEITZ, T. ; ZÖLLER, C. ; LAYER, S. ; DITTRICH, J. a.: HEPHAISTOS - Energieeffizienz und Innovation durch Mikrowellentechnik für die industrielle Produktion von polymeren Verbundwerkstoffen. In: *NACHRICHTEN - Forschungszentrum Karlsruhe* 39 (2007), Nr. 3, S. 159 – 162
- [22] WIESEHÖFER, Reiner: Kurze Temperprozesse im kalten Ofen - Neues Mikrowellensystem für die industrielle Wärmetechnik - Short tempering processes in cold oven - New microwave system for industrial thermal engineering. In: *elektrowärme international* 2007 (2007), Nr. 3, S. 165 – 167
- [23] BANZHAF, Doris: Kunststoffe der Luxusklasse - Werkstoffe. In: *Fraunhofer Magazin* 2006 (2006), 04/2006, Nr. 4, S. 46 – 47
- [24] SCHEEL, W. ; WITTKKE, K. ; NOWOTTNICK, M.: *Niedrigtemperaturmontage hochintegrierter elektronischer Baugruppen durch selektive Mikrowellenerwärmung MICROFLOW*. 2008 (Aufbau- und Verbindungstechnik in der Elektronik - Aktuelle Berichte)
- [25] HINKEN, Johann H.: Mikrowellenbasierte zerstörungsfreie Prüfung. In: *ZfP-Zeitung* 104 (2007), Nr. 04, S. 37 – 42
- [26] MROCZEK, Uwe ; KRÜGER, Klaus: Untersuchungen zur Regeneration von Aktivkohlen durch Mikrowellen. In: *Chmie Ingenieur Technik* 75 (2003), 09.04.2003, Nr. 7, S. 955 – 958
- [27] HAY, J. N. ; O’GARA, P: Recent developments in thermoset curing methods. In: *Proc. IMechE* 220 (2006), Nr. Part G: J. Aerospace Engineering, S. 187–195
- [28] GNIELINSKI, V. ; BLUMBERG, W. ; KNEBEL, T.: Trocknungstechnik - Interne Arbeitskreissitzung des GVC-Fachausschusses "Trocknungstechnik" am 7./8. März 1991 in Coburg. In: *Chemie Ingenieur Technik* 64 (1992), Nr. 2, S. 214 – 222

-
- [29] TIPLER, Paul A.: *Physik*. 3. Auflage. Heidelberg, Berlin : Spektrum Akademischer Verlag, 1994
- [30] BOGDAL, Dariusz ; PROCIAK, Aleksander: *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*. 1. Auflage. Ames : Blackwell Publishing, 2007. – 284 S.
- [31] DETLEFSEN, Jürgen ; SIART, Uwe: *Grundlagen der Hochfrequenztechnik*. 3. überarbeitete und erweiterte Auflage. München : Oldenbourg Verlag, 2009
- [32] PERSCH, Christine: *Messung von Dielektrizitätskonstanten im Bereich von 0,2 bis 6 GHz und deren Bedeutung für die Mikrowellenerwärmung von Lebensmitteln*. Karlsruhe, Universität Fridericia Karlsruhe (Technische Hochschule), Diss., 06/1997 1997
- [33] BURYAN, Michal: *Entwicklung von Auslegungsprinzipien für mikrowellen- und gasbeheizte Hybrid-Sinteröfen*. Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Diss., 2004. – 99 S.
- [34] AMTSBLATT: VfG76/2003 Regulierungsbehörde Telekommunikation und Post - Allgemeinzuteilung von Frequenzen in den Frequenzbereichen gemäß Frequenzbereichszuweisungsplanverordnung (FreqBZVP), Teil B: Nutzungsbestimmungen (NB) D138 und D150 für die Nutzung durch die Allgemeinheit für ISM-Anwendungen. 2003
- [35] GRÜNEBERG, M. ; PERSCH, C. ; SCHUBERT, H.: Modelle zur Berechnung der Mikrowellen-Erwärmung von Dielektrika am Beispiel von Lebensmitteln. In: *Chemie Ingenieur Technik* 65 (1993), Nr. 9, S. 1083 – 1084
- [36] FISCHER, B. ; LAMPKE, Th. ; WALTER, G. ; WIELAGE, B.: Mikrowellenangepasstes Sintern von Ferriten - Microwave-aligned sintering of ferrits. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 38 (2007), Nr. 10, S. 808 – 815
- [37] EMMERICH, Rudolf: *Mikrowellentechnologie* - Fraunhofer Institut Chemische Technologie. 2008. – Forschungsbericht. – 2 – 4 S.
- [38] RICHRATH, Marco ; BORREN, Thomas ; BATHEN, Dieter ; SCHMIDT-TRAUB, Henner: Desorption durch Mikrowellen unter Vakuum. In: *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003), Nr. 1 - 2, S. 86 – 90
- [39] HABENICHT, Gerd: *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 5. Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2006 (VDI-Buch)
- [40] SCHWISTER, Karl: *Taschenbuch der Chemie*. 2. Auflage. München : Fachbuchverlag Leipzig, 1999. – 765 S.
- [41] LATSCHA, Hans P ; KLEIN, Helmut A. ; MUTZ, Martin: *Allgemeine Chemie - Chemie Basiswissen I*. 10. Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2011
- [42] MICHAELI, Walter: *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. 5. München : Carl Hanser Verlag, 2006
- [43] CZESLIK, Claus ; SEEMANN, Heiko ; WINTER, Roland: *Basiswissen Physikalische Chemie*. 3., überarb. und erw. Aufl. Wiesbaden : Vieweg und Teubner Verlag, 2009

-
- [44] DOMININGHAUS, Hans ; ELSNER, Peter ; EYERER, Peter ; HIRTH, Thomas: *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*. 7. Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2008
- [45] BIEDERBICK, Karlheinz: *Kunststoffe*. 2. Auflage. Würzburg : Vogel-Verlag, 1998
- [46] SPIEKERMANN, Stefan ; SAUER, Hans M. ; HEDDERICH, Regine: Beschleunigtes Kleben durch Mikrowellen-absorbierende Nanoferrite - Superparamagnetische Ferrite sorgen für schnelles und kontrolliertes Aushärten von Klebverbindungen im Mikrowellenfeld. In: *Nanotechnik* 05/06 (2006), Nr. 5
- [47] PETERS, N. ; NUNGE, S. ; GELDERMANN, S. ; RENTZ, O.: Bericht über Beste verfügbare Techniken (BVT) im Bereich der Lack- und Klebstoffverarbeitung in Deutschland - Teilband 2 - Klebstoffverarbeitung. 2002. – Forschungsbericht
- [48] HAIDER, Mohsan ; HUBERT, Pascal ; LESSARD, Larry: Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. In: *Composites Part A* (2006), Nr. 38, S. 994–1009
- [49] MEREDITH, Roger: *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. Bd. 20. London : The Institution of Electrical Engineers, 1998
- [50] DOMININGHAUS, Hans ; EYERER, Peter ; ELSNER, Peter ; HIRTH, Thomas: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 6. Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2005. – ISBN 3–540–21410–0
- [51] EHRENSTEIN, Gottfried W. ; RIEDEL, Gabriela ; TRAWIEL, Pia: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2., völlig überarb. Aufl. München : Carl Hanser Verlag, 2003. – ISBN 3–446–22340–1
- [52] KAISER, Wolfgang: *Kunststoffchemie für Ingenieure - von der Synthese bis zur Anwendung*. 2. Auflage. München : Carl Hanser Verlag, 2007
- [53] STOYE, Dieter ; FREITAG, Werner: *Lackharze - Chemie, Eigenschaften und Anwendungen mit 48 Tabellen*. 1. Auflage. München : Carl Hanser Verlag, 1996. – 477 S.
- [54] BEYER, Hans ; WALTER, Wolfgang: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. 24. Auflage. Stuttgart : Hirzel Verlag, 2004
- [55] SCHWETLIK, Klaus: *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*. 21. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2009
- [56] MORTIMER, Charles E. ; MÜLLER, Ulrich: *Chemie*. 9. Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2007
- [57] PAULING, Linus: *Chemie - Eine Einführung*. 4. Auflage. Weinheim : Verlag Chemie, 1962. – 630 S.
- [58] LATSCHA, Hans P. ; KLEIN, Helmut A.: *Anorganische Chemie - Chemie-Basiswissen I*. 9. Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2007
- [59] LÜNING, Ulrich: *Organische Reaktionen - Eine Einführung in Reaktionswege und Mechanismen*. 3. Auflage. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2010

-
- [60] LIDE, David R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics - 90th Edition 2009-2010*. 90. Auflage. Boca Raton, FL : CRC Press, 2009
- [61] WEI, Jianghua ; HAWLEY, Martin C.: Kinetics Modeling and Time-Temperature-Transition Diagram of Microwave and Thermal Cure of Epoxy Resins. In: *Polymer Engineering and Science* 35 (1995), 03/1995, Nr. 6, S. 461–470
- [62] NORM: DIN EN 60085; VDE 0301-1:2008-08:2008-08 Elektrische Isolierung - Thermische Bewertung und Bezeichnung (IEC 60085:2007) - Deutsche Fassung EN 60085:2008. In: *Norm*. Berlin : Beuth Verlag, 2008
- [63] PAULUHN, Jürgen: Inhalation Toxicity of 1,6-Hexamethylene Diisocyanate Homopolymer (HDI-IC) Aerosol: Results of Single Inhalation Exposure Studies. In: *Toxicological Sciences* 58 (2000), S. 173 – 181
- [64] GRELLMANN, Wolfgang ; SEIDLER, Sabine ; ALTSTÄDT, Volker: *Kunststoffprüfung*. München : Carl Hanser Verlag, 2005. – 706 S.
- [65] NORM: DIN EN ISO 11358:1997-11 Kunststoffe - Thermogravimetrie (TG) von Polymeren - Allgemeine Grundlagen (ISO 11358:1997); Deutsche Fassung EN ISO 11358:1997. In: *Norm*. Berlin : Beuth Verlag, 1997
- [66] HESSE, Manfred ; MEIER, Herbert ; ZEEH, Bernd: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 7., überarbeitete Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2005
- [67] GÜNZLER, Helmut ; GREMLICH, Hans-Ulrich: *IR-Spektroskopie - eine Einführung*. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2003
- [68] OTTO, Matthias: *Analytische Chemie*. 4. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2011
- [69] KRUPKA, Jerzy ; ZYCHOWICZ, Thomas ; BOVTUN, Viktor ; VELJKO, Sergiy: *Complex Permittivity Measurements of Ferroelectrics Employing Composite Dielectric Resonator Technique*. 2006. – 1883 – 1888 S.
- [70] KRUPKA, Jerzy: Frequency domain complex permittivity measurements at microwave frequencies. In: *MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY* 2006 (2005), 29.10.2005, Nr. 17, S. R55 – R70
- [71] MARTIN, H.: Einführung in die Lehre der Wärmeübertragung. In: *CHEMIEINGENIEURWESEN (GVC)*, Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft V. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas* Bd. A. 10., bearbeitete und erweiterte Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2006, S. 1–27
- [72] LÜDECKE, Christa ; LÜDECKE, Dorothea: *Thermodynamik - Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2000
- [73] BUHR, J. d. ; RIESEN, R. ; WIDMANN, J. ; JÖRIMANN, U.: Spezifische Wärmekapazität messen. In: *USER COM* 98 (1998), Nr. 7, S. 1 – 5
- [74] NORM: DIN EN ISO 11357-1:2010-03 Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 11357-1:2009); Deutsche Fassung EN ISO 11357-1:2009. In: *Norm*. Berlin : Beuth Verlag, 2010

-
- [75] MENZINGER, M. ; WOLFGANG, R. L.: Bedeutung und Anwendung der Arrhenius-Aktivierungsenergie. In: *Angew. Chemie* 81 (1969), Nr. 12, S. 446 – 452
- [76] EHRENSTEIN, Gottfried W. ; PONGRATZ, Sonja: *Beständigkeit von Kunststoffen*. Bd. 1. 1. Auflage. München : Carl Hanser Verlag, 2007
- [77] BROWN, M. E. et a.: Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results. In: *Thermochimica Acta* (2000), Nr. 355, S. 125 – 143
- [78] BURNHAM, Alan K.: Computational aspects of kinetic analysis. Part D: The ICTAC kinetics project - multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods. In: *Thermochimica Acta* (2000), Nr. 355, S. 165 – 170
- [79] MACIEJEWSKI, Marek: Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project -The decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield. In: *Thermochimica Acta* (2000), Nr. 355, S. 145 – 154
- [80] RODUI, B.: Computational aspects of kinetic analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project - numerical techniques and kinetics of solid state processes. In: *Thermochimica Acta* (2000), Nr. 355, S. 171 – 180
- [81] FRIEDMAN, H. L.: Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry - Application to a Phenolic Plastic. In: *Journal of Polymer Science Part C* (1964), Nr. 6, S. 183 – 195
- [82] BRUDUGEAC, P.: Differential Non-Linear Isoconversional Procedure for Evaluating the Activation Energy of Non-Isothermal Reactions. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 68 (2002), Nr. 1, S. 131 – 139
- [83] HANDBUCH: *TQ Analyst User 's Guide*. Thermo Fisher Scientific Inc., 2007
- [84] NORM: ASTM D2240 - 05(2010) Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. In: *Norm*. ASTM International, 2010
- [85] METHVEN, J.M. ; GHAFARIYAN, S.R. ; ABIDIN, A.Z.: Manufacture of Fiber-Reinforced Composites by Microwave Assisted Pultrusion. In: *Polymer Composites* 21 (2000), Nr. 4, S. 586–594
- [86] ESCHER, Axel: Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften. In: CHEMIEINENIERUNGSSEN (GVC), Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft V. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas* Bd. Deb. 10., bearbeitete und erweiterte Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2006, S. 1 – 9

A Anhang

Wärmekapazitätswerte

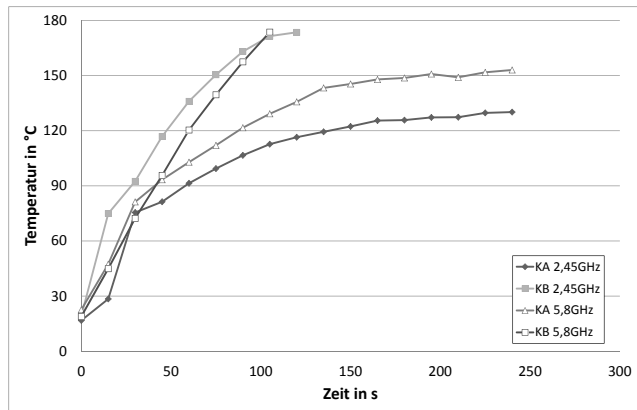
Tabelle A.1.: Spezifische Wärmekapazität der Grundpolymere

Material	60 °C	70 °C	80 °C
Polybutadien	2,18	2,20	2,24
Polyether	1,83	1,86	1,89
Polyester	1,47	1,48	1,50
Rizinusöl	1,93	1,94	1,95
Polycaprolacton	1,71	1,74	1,77
Polycarbonatol	1,67	1,68	1,71

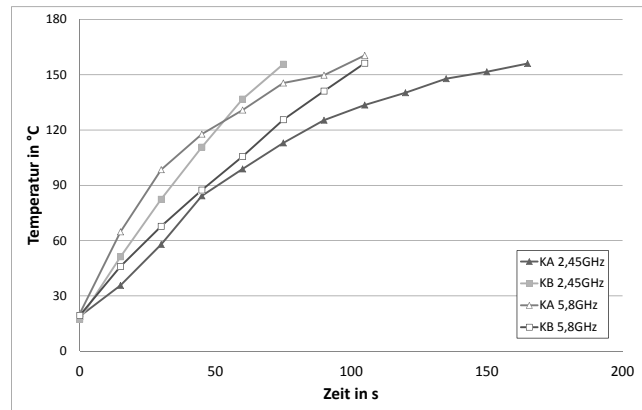
Tabelle A.2.: Spezifische Wärmekapazität der Einzelkomponenten und Gemische

Material	60 °C	70 °C	80 °C	Material	60 °C	70 °C	80 °C
Guronic KA	2,09	2,13	2,17	Rapid P1T KA	1,49	1,51	1,54
Guronic KB	2,10	2,14	2,17	Rapid P1T KB	1,57	1,61	1,64
Guronic Gemisch	2,10	2,12	2,15	Rapid P1T Gemisch	1,51	1,52	1,52
Rapid FY15 KA	1,63	1,65	1,68	Wepuran KA	1,51	1,53	1,56
Rapid FY15 KB	1,76	1,79	1,82	Wepuran KB	1,61	1,62	1,63
Rapid FY15 Gemisch	1,56	1,58	1,60	Wepuran Gemisch	1,52	1,53	1,54

Absorptionsverhalten der Einzelkomponenten



a) Rapid P1T



b) Wepuran

Abbildung A.1.: Einzelkomponenten Rapid P1T Wepuran Temperaturentwicklung bei 2,45 GHz und 5,8 GHz und 300 W

Leistungsabhängigkeit

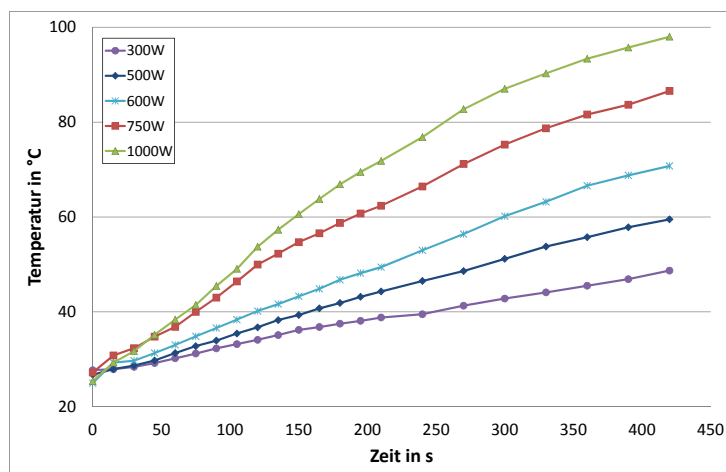


Abbildung A.2.: Temperaturaufnahme Guronic 2,45 GHz

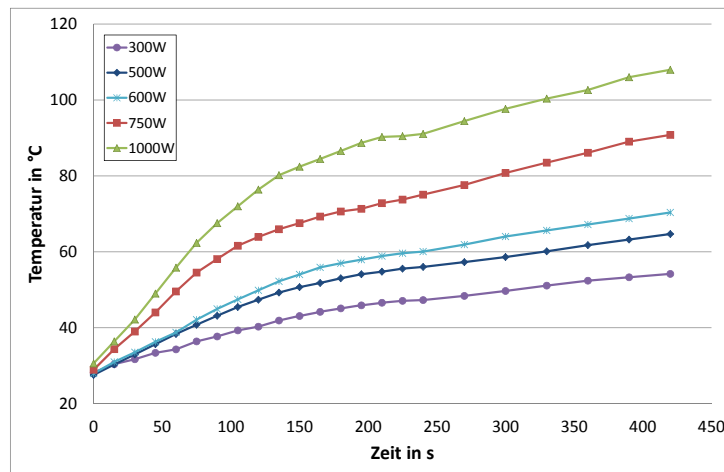


Abbildung A.3.: Temperaturaufnahme Rapid FY15 2,45 GHz

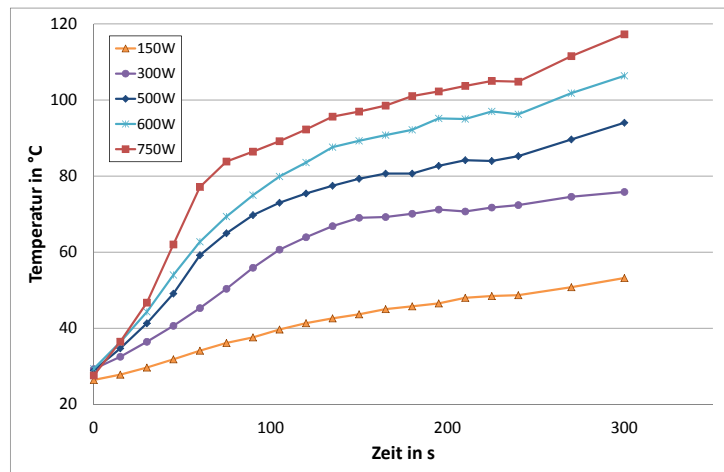


Abbildung A.4.: Temperaturaufnahme Rapid P1T 2,45 GHz

Frequenzabhängigkeit

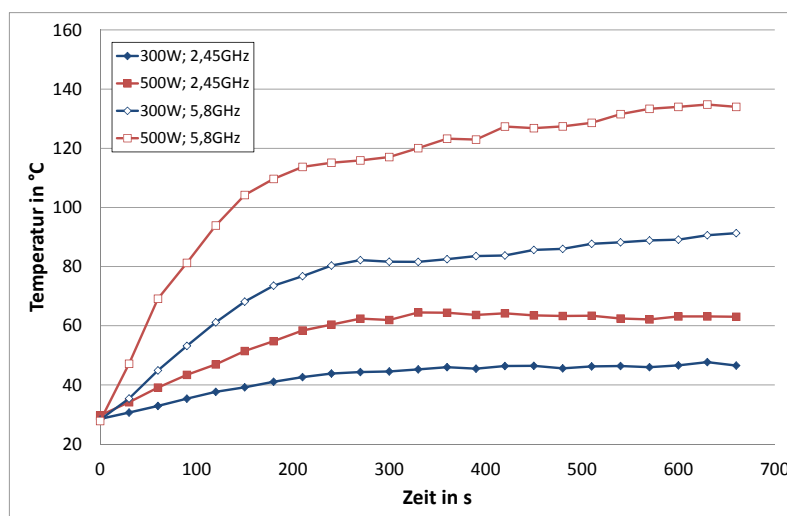


Abbildung A.5.: Temperaturaufnahme Rapid FY15 bei 2,45 GHz und 5,8 GHz

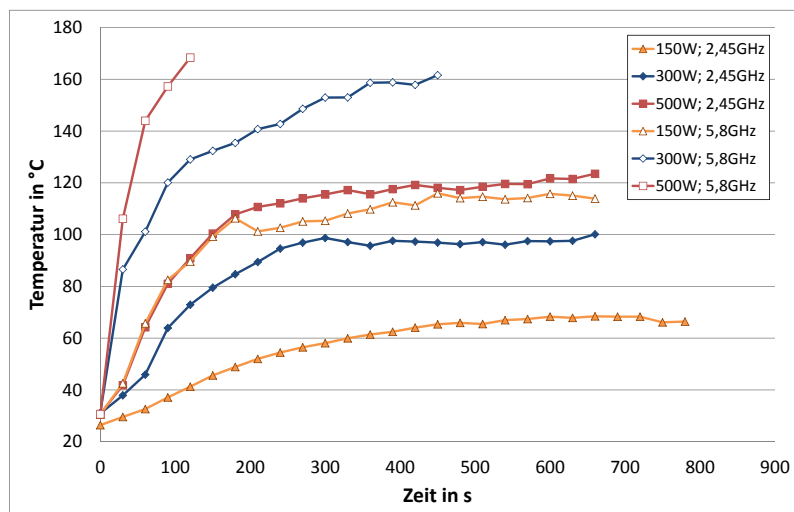
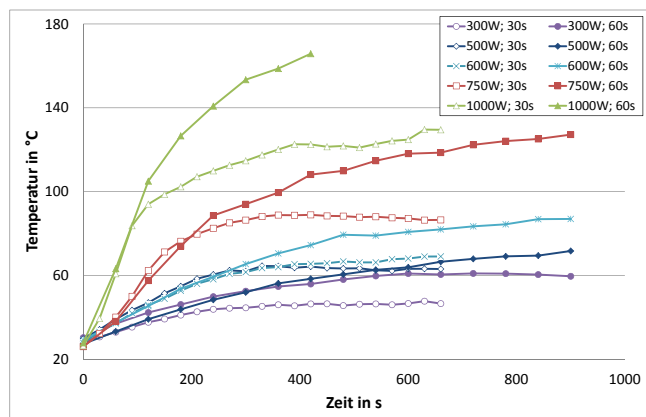
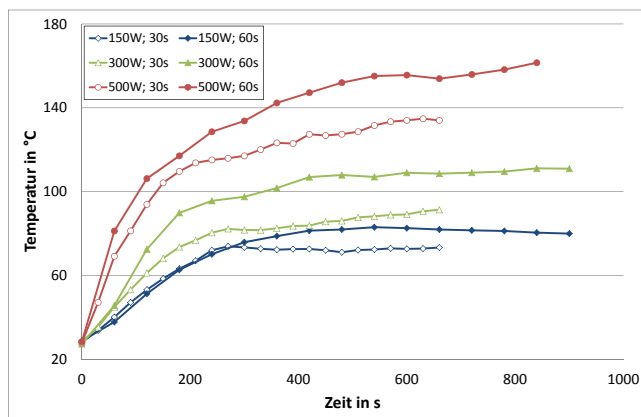


Abbildung A.6.: Temperaturaufnahme Rapid P1T bei 2,45 GHz und 5,8 GHz

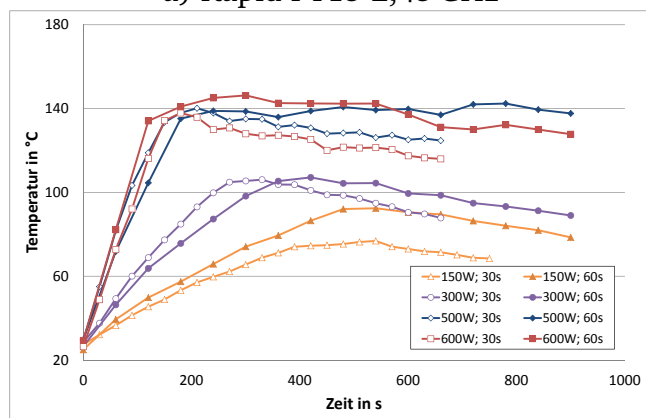
Einkopplungsintervall



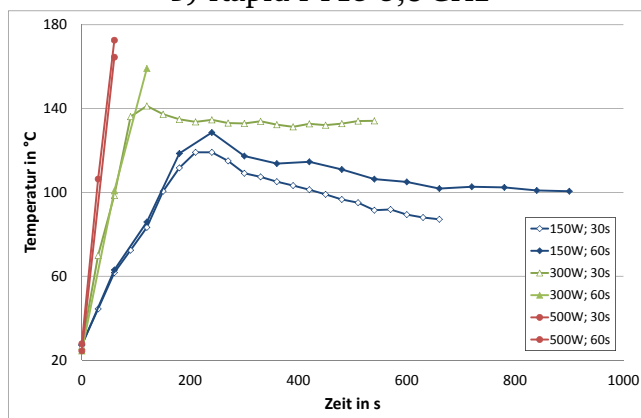
a) Rapid FY15 2,45 GHz



b) Rapid FY15 5,8 GHz

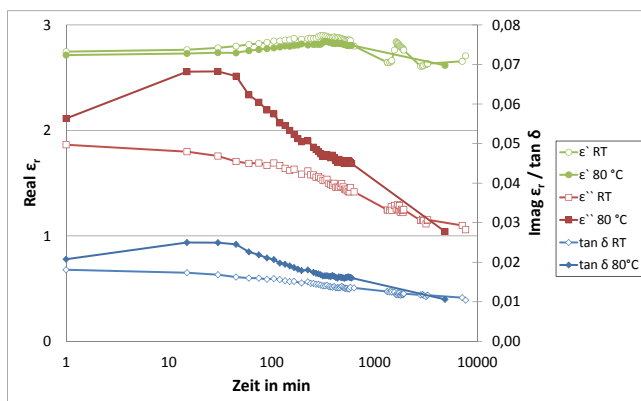


c) Wepuran 2,45 GHz

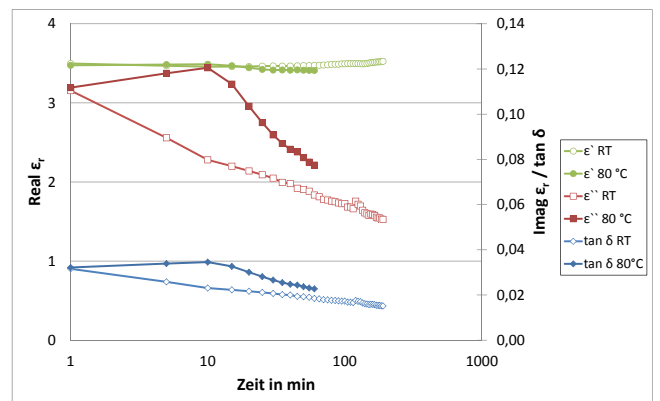


d) Wepuran 5,8 GHz

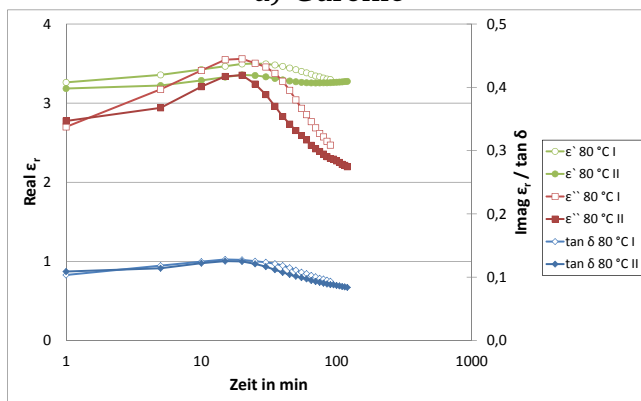
Abbildung A.7.: Temperaturaufnahme Rapid FY15 und Wepuran bei Einkopplungszeiten von 30 s und 60 s



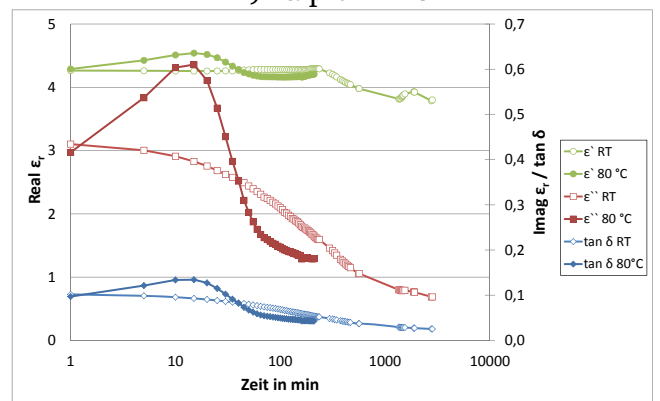
a) Guronic



b) Rapid FY15

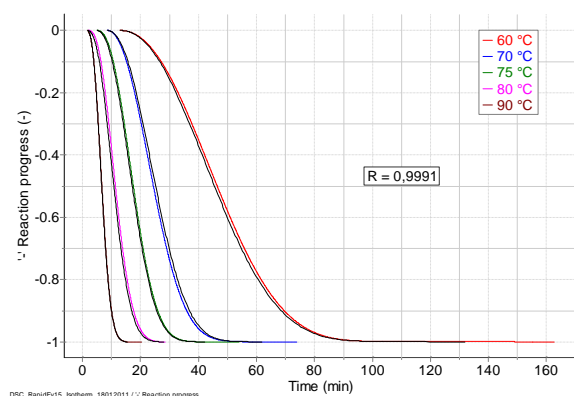


c) Rapid P1T

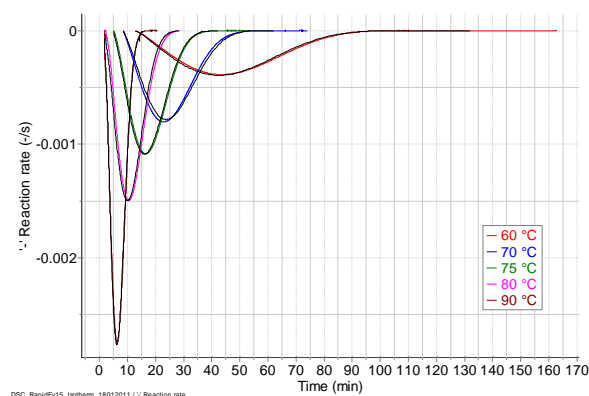


d) Wepuran

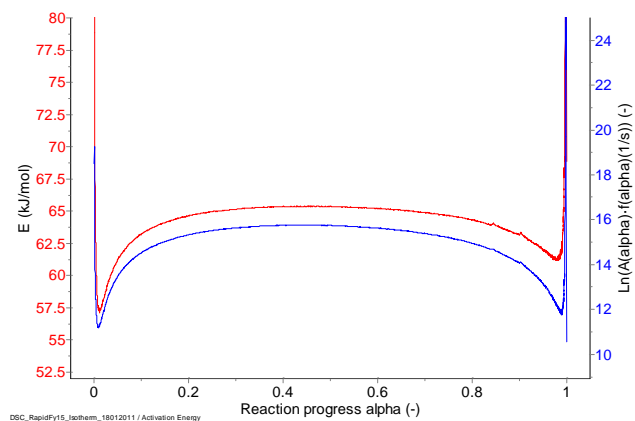
Abbildung A.8.: Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften



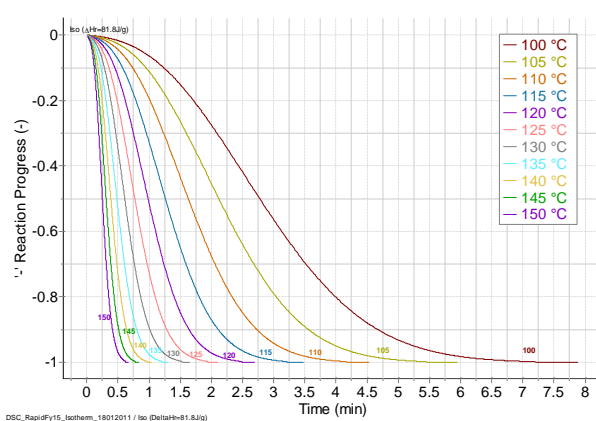
a) Reaktionsumsatz über der Zeit



b) Reaktionsrate über der Zeit



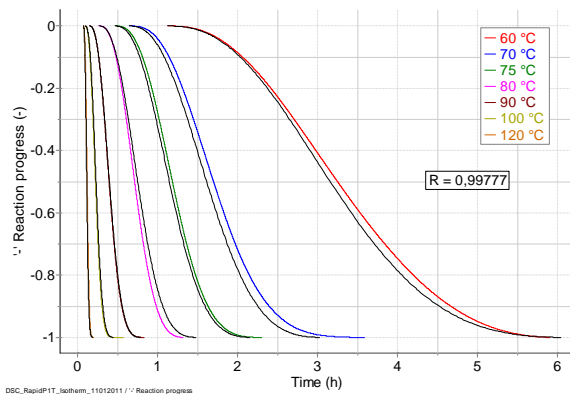
c) Verlauf der Aktivierungsenergie



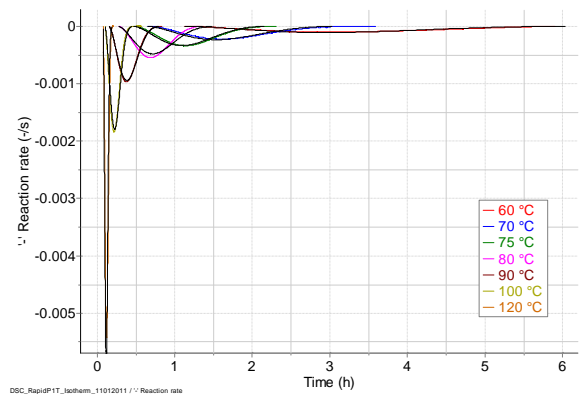
d) Isotherme Vorhersage 100 °C – 150 °C

Abbildung A.9.: Simulation Rapid FY15

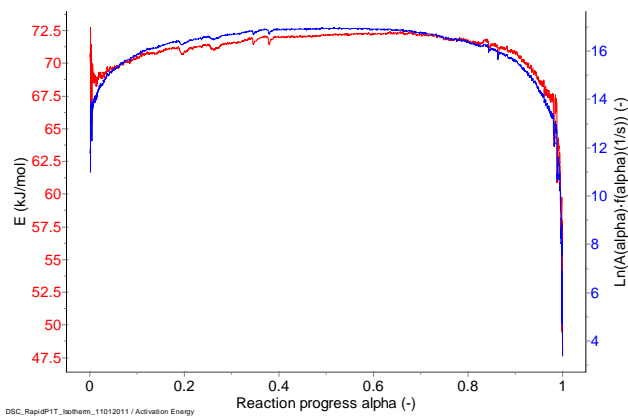
dynamische Simulation RapidP1T



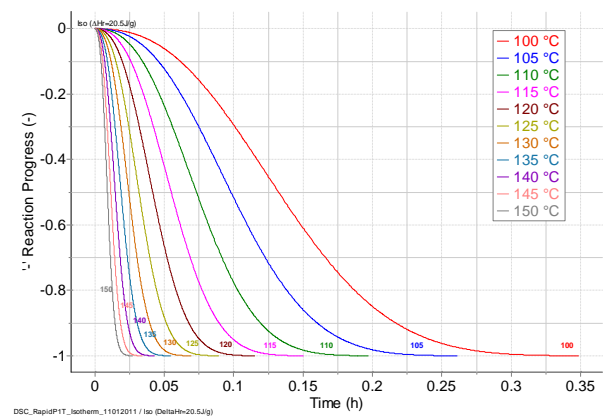
a) Reaktionsumsatz über der Zeit



b) Reaktionsrate über der Zeit



c) Verlauf der Aktivierungsenergie



d) Isotherme Vorhersage 100 °C – 150 °C

Abbildung A.10.: Simulation Rapid P1T

Lambert-Beer

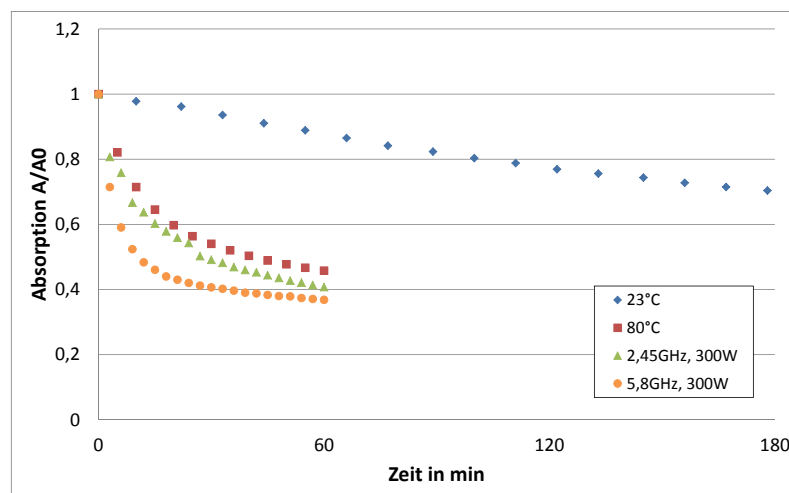


Abbildung A.11.: Rapid FY15 Absorptionsveränderung der Isocyanatbande 2272 cm^{-1}

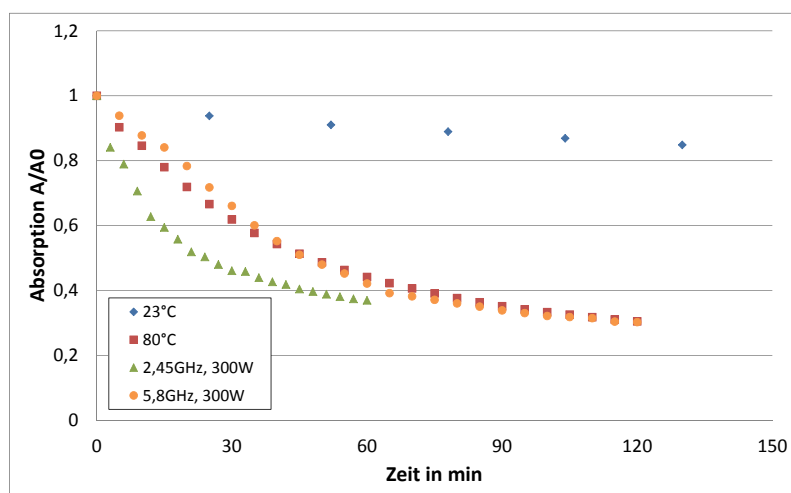


Abbildung A.12.: Rapid P1T Absorptionsveränderung der Isocyanatbande 2272 cm^{-1}

Veränderungen im IR-Spektrum

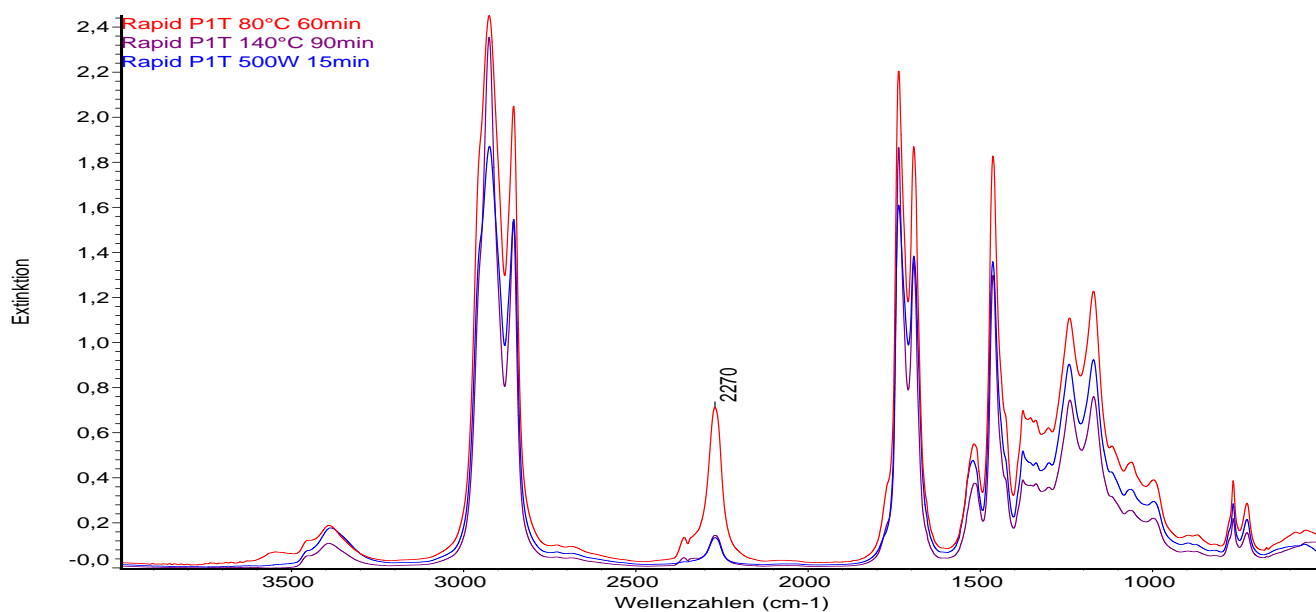


Abbildung A.13.: Vergleich zwischen normalgehärtetem und überhärtetem IR-Spektrum Rapid P1T

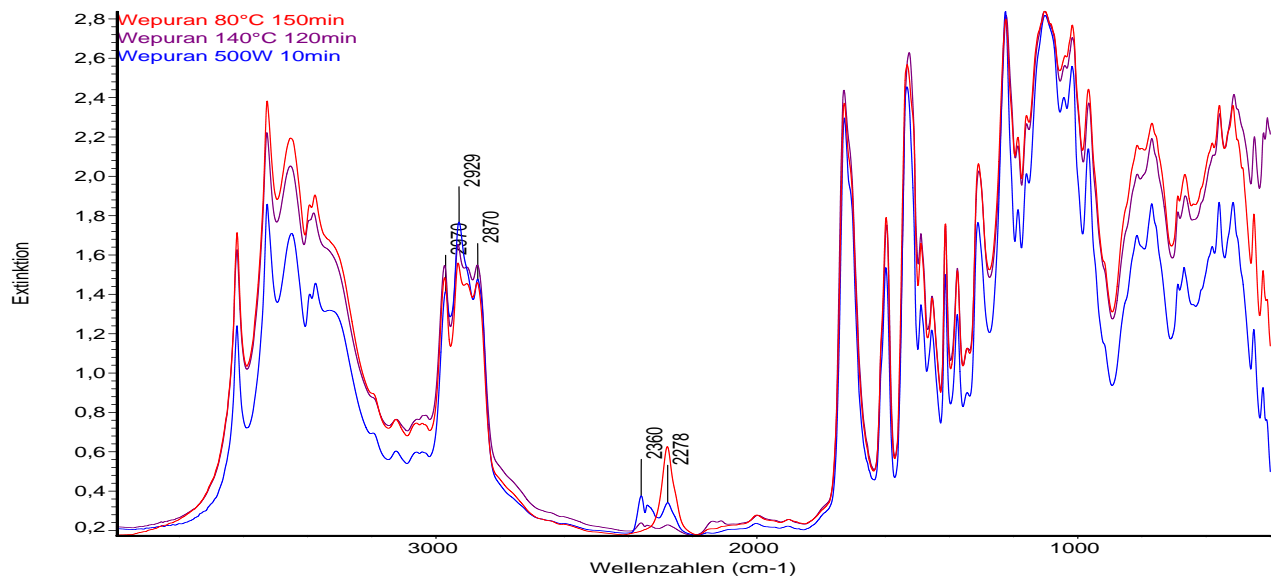


Abbildung A.14.: Vergleich zwischen normalgehärtetem und überhärtetem IR-Spektrum Wepuran

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Pia Lechner

Geburtsdatum: 30. Dezember 1981

Geburtsort: Fulda

Ausbildung:

1988 – 1992	Grundschule Fulda-Bronnzell
1992 – 2001	Marienschule Fulda, Gymnasium Abschluss: Allgemeine Hochschulreife – Abitur
2001 – 2007	Technische Universität Darmstadt Studium Elektro- und Informationstechnik mit Schwerpunkt Mikro- und Feinwerktechnik
2007	Abschluss: Diplom (2007)
2008 - 2012	Technische Universität Darmstadt Fachbereich Maschinenbau Zentrum für Konstruktionswerkstoffe , MPA-IfW Wissenschaftliche Mitarbeiterin
